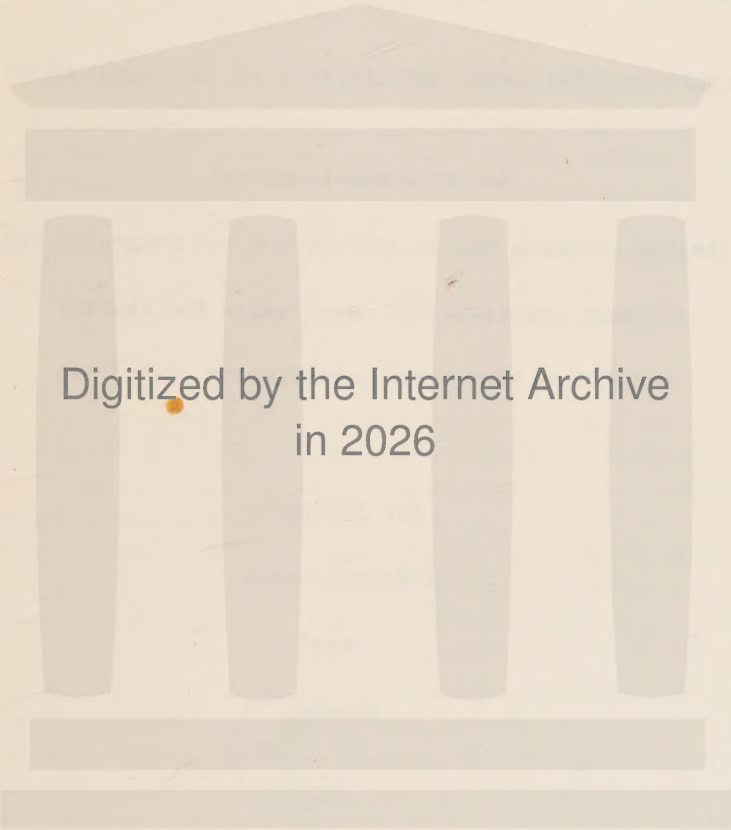


KORROSIONARTEN BEI METALLISCHEN OSTEOSYNTHESEIMPLANTATEN

Jörg Pisselhoy

1973



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554601_0055



Aus der Orthopädischen Klinik und Orthopädischen Poliklinik der Universität München

Direktor: Prof. Dr. A. Witt

KORROSIONARTEN BEI METALLISCHEN OSTEOSYNTHESEIMPLANTATEN

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde in der gesamten Medizin

verfaßt und einer Hohen Medizinischen Fakultät

der Ludwig Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Jörg Pisselhof

aus

Ansbach

München 1973

Mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät der Universität
München

Berichterstatter: Priv.Doiz. Dr. K.H. Täger

Mitberichterstatter: Prof. Dr. A. Witt

Dekan: Prof. Dr. W. Spann

Tag der mündlichen Prüfung: 20.12.1973



Einleitung

Neben der konservativen Therapie (Reposition, Retention mit Gipsverband, evtl. Drahtextension) hat sich innerhalb der letzten beiden Jahrzehnte die operative Knochenbruchbehandlung ein immer weiter gespanntes Indikationsgebiet eröffnet.

Beim operativen Vorgehen wird ein metallener Fremdkörper zur intrakorporalen Fixierung der Knochenfragmente implantiert, der gleichzeitig eine stabilisierende Funktion übernimmt. Diese Art der Knochenbruchbehandlung wird mit dem Begriff Osteosynthese bezeichnet. Mit der Weiterentwicklung der operativen Möglichkeiten und durch eine Verbesserung der technischen Qualität der Metallimplantate wurde auch der Anwendungsbereich der Metallosteosynthese ein breiterer.

Da für einen optimalen Heilungsprozeß von Frakturen die Wiederherstellung bestmöglicher statischer Bedingungen noch immer von entscheidender Bedeutung ist, so stellt die Osteosynthese tatsächlich eine Alternative dar, die in ihren Vorzügen nicht nur bei der Behandlung von Frakturen, bei denen die konservative Therapie nur mangelhafte Erfolge aufzuweisen hat, durchaus zu bestechen weiß.

Seit ihrer Anwendung ist diese Behandlungsweise jedoch mit Fehlschlägen belastet, die aus einer nicht vollziehbaren echten Synthese zwischen so verschiedenen Gefügen wie dem lebenden Gewebe und dem technischen Metall, das in seiner verwendeten Form ein dem Organismus völlig fremder Stoff ist, zu erwarten waren.

Aus einer Fülle von Erfahrungen und Untersuchungen, aus der Weiterentwicklung der Verfahrenstechnik und einer Verbesserung des Implantationsmaterials resultierte dabei eine sehr unterschiedliche Interpretation der Mißerfolge der modernen Osteosyntheseverfahren.

Die Entwicklung der Osteosynthese mit Metallen

Operative Eingriffe sind erstmalig aus der Mitte des 18. Jahrhunderts beschrieben und sollen damals schon zu heftigen Auseinandersetzungen in der Ärzteschaft geführt haben. VON LANGENBECK führte 1858 die erste extra-artikuläre Schenkelhalsverschraubung durch, LISTER nahm 1877 die erste Patellanaht vor und versuchte die operative Einrichtung offener Röhrenknochen.

Seit den Anfängen der Bestrebungen, Frakturen durch Implantation von Fremdkörpern zu fixieren, wurden viele Anstrengungen unternommen, die Operationsverfahren zu verbessern. Dabei wurden die ersten Gewebsverträglichkeitsuntersuchungen verschiedener Metalle zu Beginn des 19. Jahrhunderts vorgenommen und die Ergebnisse 1829 veröffentlicht. Gegen Ende des 19. Jahrhunderts konnten die ersten Verschraubungen mit Metallplatten vorgenommen werden.

Erstmalig um 1905 wurden Reaktionen auf die Implantation von Metallpartikeln in Zellverbänden beschrieben, wobei Korrosion und Ablagerungen von Implantatteilchen im umliegenden Gewebe beobachtet und Potentialmessungen vorgenommen wurden. (POLICARD, VON BAEYER) Während nach Verbesserungen der Osteosynthese gesucht wurde, bemühten sich VENABLE und STUCK, in den USA CAMPBELL und in Italien BERTI - RIBOLI um eine Aufklärung der Komplikationsursachen.

NICOLE kam in seinen Untersuchungen zu dem Ergebnis, daß die mechanischen Spannungen ungünstiger Frakturkonstellationen von entscheidender Bedeutung für die Korrosionsentstehung seien. Ein Einfluß der korrosiven Vorgänge auf die Knochenheilung wurde von ihm nicht beschrieben.

In seiner 1947 veröffentlichten Arbeit setzte er sich zudem kritisch mit der von BÖHLER und JESCHKE vorgetragenen Ansicht über die Ursache der Komplikationen bei Schenkelhalsbrüchen auseinander. Die "Arbeitsgemeinschaft für Osteosynthesefragen", die sich mit der Grundlagenforschung beschäftigte und wesentliche Fortschritte bei der operativen Knochenbruchbehandlung erzielen konnte, wurde 1958 gegründet.

In der Reihenfolge Gold - Aluminium - Blei - Kupfer - Magnesium - Eisen nahm die Toxizität implantierter Metallteilchen für das Wachstum von Hühnerembryonengewebe bei von MENEGAUX und ODIETTE vorgenommenen Untersuchungen zu.

Als Ursache der elektrolytischen Vorgänge, die mit Potentialmessungen gefunden wurden, nahm BERTI - RIBOLI einen Stromfluß direkt zwischen dem Knochen und dem Metallimplantat an.

BOTHE und DAVENPORT kamen zu einem anderen Ergebnis. Als sie verschiedene Legierungen untersuchten, fanden sie, daß die Ursachen der Gewebeveränderungen nicht in den elektrolytischen Vorgängen zu finden seien, sondern daß eine im Metall selbst gelegene Toxizität dafür anzuschuldigen sei. Einen Zusammenhang zwischen Metallteilchen, die sich aus dem Legierungsverband gelöst hatten - die Ursache dafür war noch unklar - und den elektrolytischen Vorgängen stellten sie nicht her. Im Gegensatz dazu hielten VENABLE und STUCK den Stromfluß für das entscheidende schädliche Agens, da sie eine Abhängigkeit der gefundenen degenerativen Prozesse am Knochen vom gemessenen Stromfluß fanden.

KÜNTSCHER vertrat die Ansicht, daß durch die Fremdkörper ein mechanischer und chemischer Reiz zur Kallusbildung ausgeübt werde, während von LANGE eine kallushemmende Wirkung beschrieben wurde. GOHRBAND nimmt einen galvanischen Stromfluß zwischen zwei verschiedenen Metallen im Gewebe an (ohne Kontakt!), dem er schwere Gewebeschäden anlastet. Trotz der nachweislich cancerogenen Wirkung von Nickel, Kobalt, Blei und Quecksilber ist die cancerogene Wirkung von Implantaten noch ungeklärt, zumal kein sicherer Fall eines Fremdkörpersarkoms nachgewiesen wurde.

Schließlich konnten mit Hilfe der Potentialmessungen Aussagen über die Gefügehomoogenität der jeweiligen Legierungen gemacht werden, was von Bedeutung ist, seit man um den Einfluß von Inhomogenitäten auf die Entstehung der Korrosion weiß. Obwohl die Möglichkeit eines Zusammenhanges zwischen den von BÖHLER und JESCHKE gefundenen Nagelschäden und gleichzeitig beobachteten Heilungsstörungen nicht definitiv auszuschließen ist, dürften die beobachteten Regenerationsstörungen nicht generell diesen Metallschäden zugeschrieben werden, eine Ansicht, die auch NICOLE vertritt.

Möglichkeiten und Indikationen der Osteosynthese heute

Bereits aus der Vielfalt der zur operativen Stabilisierung zur Verfügung stehenden Verfahren ist eine noch nicht befriedigend gelöste Problematik ersichtlich. In diesem Zusammenhang sei nur kurz auf einige wenige Möglichkeiten und deren Unterschiede hingewiesen.

Der Marknagel nach KÜNTSCHER (1940) erlaubt eine frühe Belastung kunstgerecht versorgter Brüche. Dieses Verfahren brachte entscheidende Vorteile bei der Be-

Handlung von Brüchen der langen Röhrenknochen und der Endarthrosen. Der wesentliche Anwendungsbereich liegt wohl bei der Behandlung der Oberschenkelchaftbrüche. Der besondere Vorzug des Marknagels ist die hohe Belastungstabilität, der allerdings seine Rotationsstabilität nicht entspricht, so daß Drehfehlstellungen nicht immer zu vermeiden sind.

In verschiedenen Modifikationen kommt der Dreifach-Lamellenagel nach SMITH - PETERSEN vor, dabei besteht auch die Möglichkeit einer seitlichen Fixierung durch eine Lasche. Wie der Küntschernagel läßt er eine Stauchung der Bruchstücke zu, garantiert aber durch seinen Querschnitt eine hohe Festigkeit gegen Verdrehung. Durch die seitliche Lasche kann die Stabilität noch zusätzlich erhöht werden.

Durch die Marknagelung kann ein Röhrenknochen primär stabilisiert, und bei exakter Adaptierung der Fragmente mit einer baldigen Konsolidierung der Fraktur gerechnet werden. Ein primärer Knochenheilungsprozeß kann aber nur bei Druckeinwirkung erwartet werden, da der Druck als osteogenetischer Faktor besonders in den Anfangsstadien der Stabilisierung innewirkt ist. Bei unzureichender Adaptierung der Fragmente, bei nicht adäquater Nageldicke und infolgedessen eingetretener Lockerung ist der knöcherne Durchbau verzögert und erfolgt durch eine Kallusmanschette.

Durch die Verschraubungen nach den AO - Prinzipien können die mechanischen Spannungsverhältnisse auch großer Frakturflächen neutralisiert werden, wenn die Lugschrauben exakt eingesetzt sind (ALLGOWER, MILLER, WILLENEGGER). Im allgemeinen ist dabei mit einer primären knöchernen Heilung ohne Kallusbildung zu rechnen, so daß bei einer röntgenologisch sichtbaren Kallusbildung ein Verlust der Stabilität angenommen werden muß.

Der U-förmigen AO-Platte wird eine gute Belastungs- und auch Rotationsstabilität zugeschrieben. Allerdings sind nach ihrer Anwendung gehäuft Fragmentdistraktionen, Kopftorsionen, Kopfnekrosen und Pseudarthrosen beobachtet worden (BURKHARDT, LUSE, EBERT). Zahlreiche Frakturen lassen sich nur unter Verwendung von Kompressionsplatten in eine ausreichend günstige mechanische Stellung bringen. Nur die exakt sitzende Platte kann allerdings Kraftträger sein, so daß dann auch eine frühere Belastung als bei Verschraubungen möglich ist.

Die Verwendung von Druckschrauben ist nur bei Schenkelhalsbrüchen von Kindern allgemein anerkannt, da bei der hier vorliegenden harten Spongiosa ein Nagel zur Distraktion führen könnte (MÜLLER, ALLGOWER, WILLENEGGER). Sonst sind die Anwendungsmöglichkeiten der Druckosteosynthese vielfältig, sie beinhalten Schräg-, Quer-, Gelenk- und Trümmerfrakturen, wobei in Fällen schwerwiegender Gelenkzerstörungen die Frage der Gelenkplastik oder der Arthrodeese in Betracht gezogen werden muß.

Ein besonders erfolgreiches Anwendungsgebiet der Osteosynthese ist die Pseudarthrose, bei der meist zur offenen Marknagelung gegriffen werden muß. Noch besser soll sich hier die Kompressionsosteosynthese bewährt haben, die ebenso wie bei offenen Frakturen - diese gelten als absolute Indikation - die Möglichkeit zur Eigenspongiosaplastik bietet.

Auch bei den infizierten Brüchen bietet sich die Fixierung mit Metallimplantaten an, die bis zur knöchernenheilung belassen werden müssen. Der Infektion ist durch die Spüldrainage (WILLENEGGER) und die Weiterentwicklung der Antibiotika viel von ihren früheren Gefahren genommen worden.

In der Behandlung der Oberschenkelbrüche hat sich die Metallosteosynthese schon vor Jahren einen festen Platz erobert. Insgesamt wurden die Indikationen in den letzten Jahren wesentlich erweitert und auch auf die Unterschenkelfrakturen ausgedehnt, da viele Autoren wegen der statischen Belastung der unteren Extremität auch geringe Achsenabweichungen zu tolerieren nicht mehr bereit sind, und mit der operativen Behandlung eine ideale Reposition und Fixierung in achsengerechter Stellung möglich ist (BERNETT, LECHNER, MAURER).

Über gute Erfolge der Osteosynthese bei problematischen Fällen der distalen Tibia, Trümmerbrüchen und Zerstörung des oberen Sprunggelenks berichtet VOORHOEVE. Talusfrakturen ergeben gute operative Erfolge und Unterarmschaftbrüche werden zu den besten Ergebnissen geführt, so daß die stabile Osteosynthese als Behandlungsmethode der Wahl angesehen wird (BERNETT, MACK, RADENACHER, WENZL).

Seit besonders den letzten beiden Jahrzehnten hat sich der Indikationsbereich der operativen Knochenbruchbehandlung ständig erweitert. Zur Bruchstückvereinigung sind die stabilen Methoden der Marknagelung und die Druckosteosynthese mit hoher Festigkeit, jedoch letztere mit weiterem Anwendungsbereich bevorzugt. Als befriedigende Methode für Gelenkfrakturen hat sich die Verschraubung erwiesen.

Komplikationen der Metallosteosynthese

Bei der Betrachtung der Komplikationen sollen die Gefahren der postoperativen Osteomyelitis und anderer Infektionen, die Weichteiltraumatisierung und Ernährungsstörungen etc. unberücksichtigt bleiben und es soll sich ganz auf Störungen von seiten des Implantats beschränkt werden.

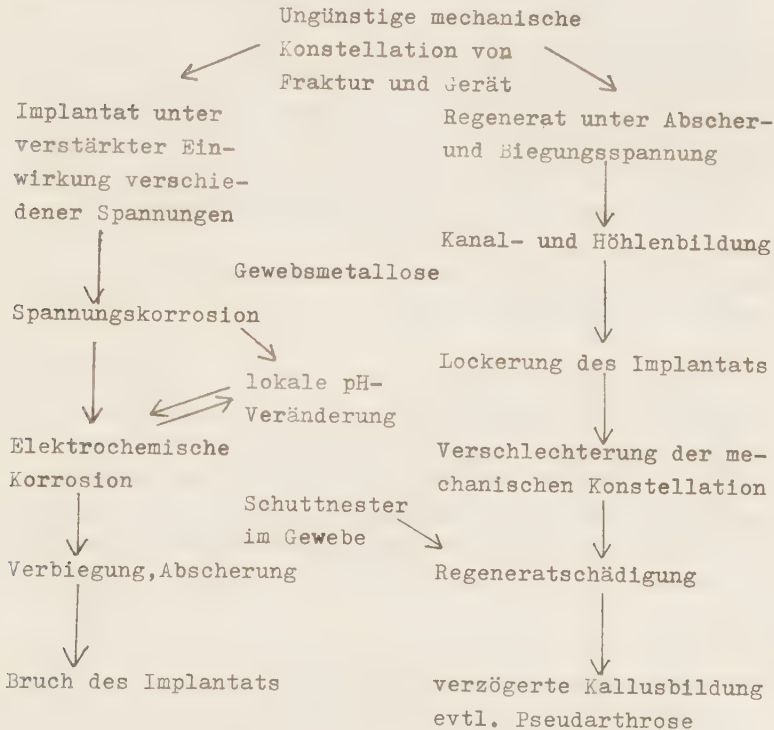
Erwähnt seien hier noch die sog. Plattenendfrakturen. Dabei handelt es sich um eine Spannungsversprödung der Röhrenknochen infolge operativer Maßnahmen (LEITZ), da durch das Metall ein mehrachsiger Spannungszustand entsteht, der schon bei geringer dynamischer Beanspruchung zu Frakturen führt, die weitgehend von Verformung frei bleiben.

Als besonderes und immer noch nicht beherrschtes Problem gelten die Metaller müdungsbrüche, die in vielen Fällen eine neuerliche Operation erfordern, da die Frakturen zum Zeitpunkt des Implantatbruches häufig noch nicht knöchern fest geheilt sind. Da es sich in den meisten Fällen nicht um glatte Durchbrüche des Werkstoffs durch direkte Einwirkung massiver Gewalt, sondern um eine Kombination mit mehr oder weniger starken korrosiven Erscheinungen handelt, tritt als Folgeerscheinung eine Metallose auf, eine unterschiedliche Imprägnation des umliegenden Gewebes mit den Legierungsbestandteilen des Implantats, die sich infolge der elektrochemischen Vorgänge aus dem Metallverband gelöst haben. Darauf wird noch einzugehen sein, jedoch sei hier gesagt, daß eine Metallose ohne Korrosion nicht möglich und ihr Bestehen somit durch jene erwiesen ist.

Als die erste der beiden entscheidenden Komponenten für den Materialbruch wird im allgemeinen eine ungünstige biomechanische Konstellation angenommen. Da die Implantate bis zur Konsolidierung des Knochens die alleinigen Träger der statischen und dynamischen Belastungen sind, verlagert sich bei Heilungsverzögerung der Drehpunkt der Kräfte in das Material selbst, so daß diese nun den wechselnden Beanspruchungen der Muskelkräfte und den Körperbelastungen verstärkt ausgesetzt sind. Maßgebend für die Dauerfestigkeit gegen Wechselbeanspruchung ist neben der Form des Geräts auch der

Zustand seiner Oberfläche. Querschnittsänderungen beispielsweise an Schraub- und Bohrlöchern und Beschädigungen der Oberfläche führen zu lokalen Spannungskonzentrationen. Weiter gehört hierher eine Instabilität der Osteosynthese, die durch Mängel bei der Durchführung der Operation, durch Um- und Abbauvorgänge am Knochen, Tumoren, Nekrosen, ungenügende Adaptierung der Fragmente und mangelnde mediale Abstützung bei der Verschraubung der sub- und pertrochanteren Schenkelhalsfraktur bedingt sein kann.

Nach JUNGHAANS entsteht folgender Wechselwirkungskreis zwischen Implantat und Organismus:



Zur mechanischen Konstellation der Fraktur hat KROMPECHER 1934 die Kallusbildung experimentell untersucht. Er fand dabei unter Druckbeanspruchung Knorpelbildung und chondrogene Ossifikation, während bei Zugbeanspruchung Bindegewebe und desmaler Knochen gebildet wurde und die chondrogene Knochenbildung schneller fortschritt. Am Beispiel der medialen Schenkelhalsfraktur wies PAUWELS den Kausalitätszusammenhang nach und erbrachte somit den Beweis für die Bedeutung lokal - mechanischer Faktoren für biologische Prozesse.

Es gibt im Organismus zweifelsohne Kräfte, die so groß sind, daß Schrauben und Nägel verbogen und zerbrochen und Platten abgeknickt werden. Am Beispiel der Hüftgelenksarthrodese hat NICOLE versucht, die verschiedenen Kräfte und ihre Wirkungsrichtungen darzustellen, wobei er für das Acetabulum enorme Kräfte in der Größenordnung von 1000 kg/cm² errechnete. Dabei seien die mechanischen Verhältnisse bei allen Osteosynthesen grundsätzlich die gleichen, nur nicht so offensichtlich wie bei der Schenkelhalsfraktur und daher auch nicht so leicht analysierbar (NICOLE).

Grundsätzlich findet neben einer Gesichtsbelastung eine Torsions-, Schub-, Scher- und Spannungsbelastung statt. Den entscheidenden Einfluß innerhalb dieser Kräftekombination wird die Überwiegende Komponente auf das Implantat haben und es in ihrer Richtung beeinflussen. Besonders treten die mechanischen Beanspruchungen an Gelenksosteosynthesen in den Vordergrund.

Neben diesen Einwirkungen dürfen die Einflüsse von Tonusschwankungen der Muskulatur jedoch nicht übersehen werden. Allein durch die Ruhekraft der Muskulatur

kann es schon zu einer starken Veränderung des Implantats kommen.

Die Einwirkungen der verschiedenen Kraftkomponenten setzen sich über das Metall auf das umgebende Gewebe fort. Der Knochen verändert sich infolge der anders gelagerten Druckverhältnisse (Um- und Abbau), und es kommt zu einer Lockerung des Implantats, das nun wieder verstärkten Kräften ausgesetzt ist. Somit wird infolge der verloren gegangenen Stabilität der Osteosynthese das mangelhaft fixierte Metall erheblich verformt, bis es schließlich zum Bruch des Geräts kommt.

Neben dem Einfluß einer ungünstigen biomechanischen Konstellation, wie schon vorher gesagt, kommen aber noch Faktoren zur Wirkung, die im Implantat selbst gelegen sind und zum Zeitpunkt der Operation noch nicht in Erscheinung treten und deshalb auch nicht vorher erkennbar sind: die verschiedenen Arten der Korrosion.

Definition und Theorie der Korrosion

Unter der Korrosion der Metalle haben wir Beschädigungen zu verstehen, die durch die chemische Reaktion des Metalls mit seiner Umgebung verursacht werden und sowohl im Innern entstehen als auch von der Oberfläche des Metalls ausgehen können. Die Ursache liegt in dem Bestreben der Metalle sich aus dem Legierungsverband zu lösen und die Korrosion ist - im Gegensatz zum rein mechanischen Verschleißvorgang - somit der "Übergang der Metallatome aus dem metallischen in den nichtmetallischen Zustand chemischer Verbindungen" (KAESCHE).

Der Zerstörungsvorgang kann rein chemischer, wie es beispielsweise bei hohen Temperaturen in Gasen der Fall ist, oder elektrochemischer Natur sein, was die bedeutendste und häufigste Angriffsform ist. Eine gleichzeitige mechanische Beanspruchung des Werkstoffs kann, wie noch zu besprechen sein wird, im Zusammenwirken mit dem elektrochemischen Angriff zu besonders gefährlichen Korrosionserscheinungen führen.

Trotz der Vielfalt der Erscheinungsformen der Korrosion ist die Ursache in allen Fällen dieselbe. Das Metall ist bestrebt in eine chemische Verbindung überzugehen, ein Vorgang, der sich in zwei Schritten vollzieht. In einem rein chemischen Prozeß geht das Metall zuerst eine Verbindung mit dem Luftsauerstoff ein, es kommt zur Oxydbildung. Generell bedecken sich alle Metalle an der Luft mit einer Oxydschicht nach der allgemeinen Reaktionsgleichung



Ist das Reaktionsprodukt schwer löslich oder wird es sogar ausgefällt, so kommt dieser Vorgang rasch zum Er-

liegen, wie es bei der Ausbildung einer Oxydhaut der Fall ist.

Die das Metall bedeckende und schützende Oxydhaut besteht meist nur aus wenigen Atomschichten. Gleichzeitig mit der Bildung einer Oxydschicht kann eine Potentialerhöhung festgestellt werden. Da Sauerstoff als die edlere Komponente jedoch keine deutliche Potentialerhöhung herbeiführen kann, schloß man daraus bereits auf eine Bildung von oxydischen oberflächenschichten, bevor ihr Nachweis gelang.

Diese Oxydschicht hat die Fähigkeit, das Metall vor weiterem Angriff zu schützen, indem sie entweder die Korrosion ganz zum Erliegen bringt oder aber das Fortschreiten der Korrosion verlangsamt. (Nach Einbringen von Metallen in oxydierende Medien konnte nach anfänglich rascher Reaktion eine Abnahme bis zu mehreren Zehnerpotenzen beobachtet werden.)

Die Metalloxyde bilden sich desto leichter, je unedler ein Metall ist, jedoch kann das Oxyd nur schützend wirken, wenn es nicht nur stabil ist, sondern auch fest und lückenlos an der Metalloberfläche haftet. Das bedeutet, daß das Oxyd im korrodierenden Medium nicht löslich sein darf. Metalle mit einer solchen schützenden Oxydschicht befinden sich im Zustand der Passivität. Ein so passiv gewordenes Metall korrodiert entweder wesentlich langsamer oder es kommt zu gar keinen Korrosionserscheinungen mehr. Dieser natürliche Korrosionsschutz ist folgerichtig desto wirksamer, je günstiger Stabilität des Oxyds und seine Unlöslichkeit zusammenreffen.

Die elektrochemische Korrosion als Elementarvorgang

Der nun folgende zweite Schritt, die elektrochemische Korrosion, bildet den Grundvorgang fast aller Korrosionserscheinungen.

Elementare Metalle sind Reduktionsmittel, das heißt, daß sie bereit sind, wenn auch unterschiedlich stark, Elektronen abzugeben. Um sie nach ihrer unterschiedlichen Reduktionsfähigkeit einstufen zu können, bringt man sie mit Wasserstoffionen und außerdem mit Ionen anderer Metalle zur Reaktion. So erhält man die Spannungsreihe der Metalle, nach ihrer relativen Affinität zum Elektron angeordnet. Die folgende Abbildung enthält eine Zusammenstellung einiger Metalle, nach der Höhe ihrer Normalpotentiale geordnet. Sie beziehen sich auf 25 Grad, auf 1 - molare Metallionenlösungen und auf die Normal - Wasserstoffelektrode als Nullpunkt. Je höher ein System in der Spannungsreihe steht, je negativer also sein Normalpotential ist, um so stärker ist seine reduzierende Wirkung. Die tiefer stehenden Metalle sind nur schwer zu oxydieren, während ihre Ionen starke Oxydationsmittel sind. Diese letzteren Metalle lösen sich in Säuren nur in Gegenwart eines genügend starken Oxydationsmittels, während die unedlen (ein negatives Potential besitzenden) Metalle mit Säuren unter Wasserstoffentwicklung reagieren. Einige von ihnen reagieren mit Wasser, das ja als schwache Säure angesehen werden kann.

In Gegenwart von Wasser bilden Metalle sogenannte Lokal -, das sind galvanische Elemente, somit kann zwischen der Oxydschicht und dem Metall ein elektrischer

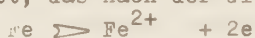
Spannungsreihe der Metalle

Reduktion	Oxydation	+ e	E ₀ (Volt)
K $\rightleftharpoons$	K ⁺	+ e	-2.93
Ca $\rightleftharpoons$	Ca ²⁺	+ 2e	-2.87
Na $\rightleftharpoons$	Na ⁺	+ e	-2.71
Al $\rightleftharpoons$	Al ³⁺	+ 3e	-1.66
Cr $\rightleftharpoons$	Cr ³⁺	+ 3e	-0.74
Fe $\rightleftharpoons$	Fe ²⁺	+ 2e	-0.44
Co $\rightleftharpoons$	Co ²⁺	+ 2e	-0.28
Ni $\rightleftharpoons$	Ni ²⁺	+ 2e	-0.25
Pb $\rightleftharpoons$	Pb ²⁺	+ 2e	-0.13
H ₂ $\rightleftharpoons$	2H ⁺	+ 2e	0.00
Cu $\rightleftharpoons$	Cu ²⁺	+ 2e	+0.35
Ag $\rightleftharpoons$	Ag ⁺	+ e	+0.81
Pt $\rightleftharpoons$	Pt ²⁺	+ 2e	+1.60

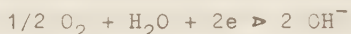
aus: HOLLEMAN - WIBERG : Lehrbuch der
anorganischen Chemie. Verändert

Strom fließen. In diesem Fall wird chemische Energie in elektrische umgewandelt, und die dabei unmittelbar entstehende Spannung elektromotorische Kraft genannt. (EMK). Ist diese Spannung ohne äußeren Einfluß, so handelt es sich um die innere EMK, während bei der äußeren EMK dem System eine Spannung angelegt wird.

Bei einer derartigen Elementbildung mit innerer EMK findet an der anodischen Fläche die Auflösung des Metalls statt, das nach der Gleichung



in Lösung geht. An der Kathode findet sich eine Abscheidung von Bestandteilen des Wassers, beispielsweise Wasserstoffionen, verbunden mit einer kathodischen Reduktion des Sauerstoffs nach der Gleichung



Dieser Vorgang ist maßgebend für den Stromfluß und läuft so lange ungehindert ab, als der Sauerstoff ohne Behinderung zur Kathode diffundieren kann. Die Metalle bilden die Anode, während die kathodischen Stellen von den auf der Metalloberfläche vorhandenen Oxydschichten gebildet werden. Die Korrosion kommt zum Erliegen, wenn die an der Kathode entstehenden Wasserstoffionen nicht entweichen können (zu geringer Druck), es sei denn, sie werden durch Lösungsbestandteile von der Elektrode entfernt, etwa durch den physikalisch gelösten Sauerstoff oxydiert. In diesem Falle schreitet die Korrosion fort, und die zur (Metall-) Oberfläche gelangende Sauerstoffmenge wird zum die Geschwindigkeit der Reaktion bestimmenden Faktor.

Im Falle des Eisens besteht dieser Vorgang letzten Endes in einem Zusammentreten von Eisen und Sauerstoff mit Wasser unter Oxyd-, Hydroxyd- und Oxydhydratbildung. Von entscheidender Bedeutung ist dabei, daß Eisen an einer Stelle in Lösung geht, der Sauerstoff an einer anderen Stelle aufgenommen wird und die festen Korrosionsprodukte an einem dritten Ort, entfernt von der Angriffs-

stelle gebildet werden, so daß der Angriff nicht zum Erliegen kommt. (Wie es der Fall sein müßte, wenn das Reaktionsprodukt am Reaktionsort ausfiele.)

Elektrische Ströme können auch auf andere Weise entstehen, als durch Kontakt zwischen Metall und Oxyd. Besteht eine Probe aus zwei verschiedenen Metallen, dann fließt ebenfalls ein Strom, wobei das unedlere Metall angegriffen wird, da es die Anode dieses elektrochemischen Elementes darstellt. Auch an den Biegestellen einer Probe fließen Korrosionsströme (vgl. später), da durch die mechanische Deformierung unsichtbare Oxydfilme aufgebrochen werden und das Metallgefüge außerdem durch Störung des Kristallgitters in einen unstabilen Zustand gebracht wird. Zu den wichtigsten Ursachen muß aber ein lokaler Konzentrationsunterschied des gelösten Sauerstoffs gerechnet werden (sh. später).

TÖDT benutzte bei seinen Versuchen ein einfaches elektrochemisches Element, bei dem die Kathode von einem edleren Metall als das der Anode gebildet wurde und der zwischen beiden fließende Strom über ein Ampere-meter gemessen werden konnte.

Aus der gemessenen Stromstärke und der Gewichtsänderung der Anode konnte TÖDT feststellen, daß sie nach dem FARADAY-schen Gesetz übereinstimmen und die Metallauflösung auf elektrochemischen Wegen erfolgt. Weiterhin konnte er zeigen, daß Stromstärke und Korrosionsgeschwindigkeit der Kathodenoberfläche proportional sind, aber nicht von der Oberflächengröße der Anode abhängen. Wenn nun der Elektrolyt umgerührt wurde, konnte ein Anstieg der Stromstärke beobachtet werden, woraus zu schließen war, daß der die Reaktionsgeschwindigkeit steuernde Vorgang der kathodische war, der in der Reduktion des der Kathode zugeführten gelösten Sauerstoffs bestand.

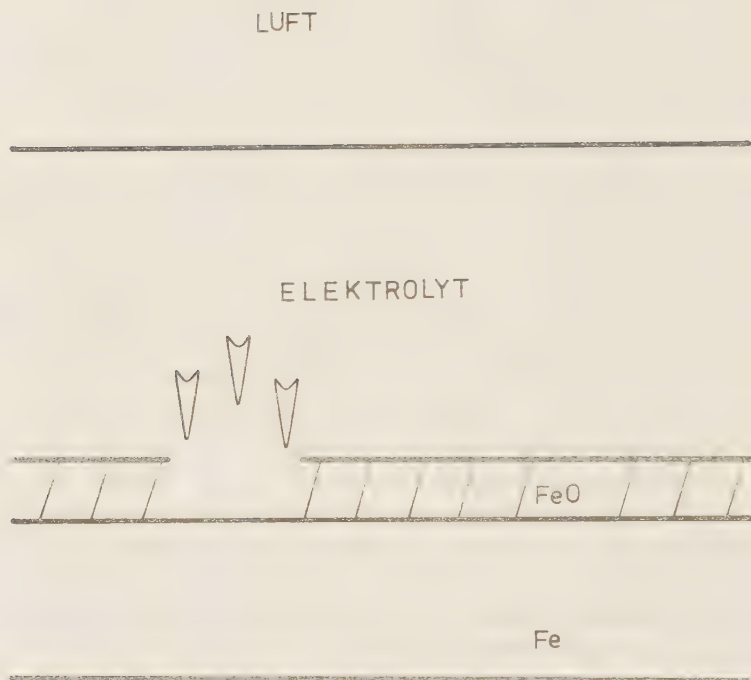


Abb. 1

Korrosion an Schadstellen der Oxydschicht einer Eisenprobe. nach EVANS, verändert

Der Angriff kann seine ganze Kraft auf ein relativ kleines anodisches Feld konzentrieren und führt zu entsprechend schwerwiegenden Folgen - dem gefürchteten Lochfraß.

Durch den Sauerstoffverbrauch an der Kathode entsteht ein Konzentrationsunterschied, der zur Diffusion aus den benachbarten Schichten höherer Konzentration führt. Für jede Rührgeschwindigkeit des Elektrolyten und damit für jede Geschwindigkeit der Sauerstoffzufuhr gilt eine ganz bestimmte Schichtdicke an der Elektrode, in der Diffusion stattfindet. Die Diffusionsgeschwindigkeit wäre dabei

$$\frac{dm}{t} = k_1 \cdot \frac{dc}{dx} = k_2 \cdot \Delta c$$

wobei t = Zeit, dm = Teilchenänderung, dc = Konzentrationsänderung, x = Abstand von der Elektrode = Weg.

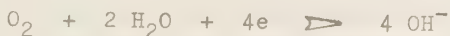
Wird die Rührgeschwindigkeit größer, so wird auch die Diffusionsgeschwindigkeit größer, da sie von der Schichtdicke abhängt und diese geringer wird. Da die Konzentrationsverschiebung der geflossenen Elektrizität proportional ist, ergibt sich eine Potentialverschiebung von E_1 auf E_2 nach

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{R T}{n F} \ln_e \frac{c + \Delta c}{c}$$

Ist dabei c in der Größenordnung von Δc , so verändert sich $\frac{c + \Delta c}{c}$ erheblich und somit auch das Potential. Bei großem c hingegen verändert sich das Potential bei gleichem Δc nur gering. Man hat also die Möglichkeit, durch Erhöhung der Ionenkonzentration des Elektrodenmetalls im Elektrolyten die Potentialänderung gering zu halten.

Die Lokalelementbildung durch Konzentrationsunterschiede, der damit zusammenhängende Stromfluß und die innere EMK haben zwei Ursachen:

1. das Konzentrationselement selbst, da an beiden Elektroden verschiedene Sauerstoffkonzentrationen bestehen,
 2. ein unterschiedliches Potential der beiden Elektroden.
- Da die Reaktion in einer Reduktion und einer Oxydation besteht,



kann nach dem Massenwirkungsgesetz durch eine Erhöhung der Sauerstoffkonzentration die Reaktion nach rechts verschoben werden, das heißt, daß die Reduktion zum überwiegenden Vorgang wird.

Genau dies war es, was EVANS bei seinen Konzentrations-elementen beobachten konnte. Gleichzeitig erbrachte er den Nachweis, daß auch in chemisch völlig homogenen Metallen Lokalelemente entstehen können, da jeder kleine Unterschied der Bedingungen, unter denen das Metall sich an verschiedenen Stellen befindet, Lokalströme entstehen läßt. An einem elektrochemischen Element, bei dem gleiche Elektrolyte und Elektroden gleichen Metalls verwendet wurden, konnte EVANS zeigen, daß es genügt, in einen Elektrolyten Sauerstoff einzuleiten und so einen Strom zu erzeugen, der von der belüfteten zur unbelüfteten Elektrode floß. Wie er ebenfalls zeigte, genügten an einem senkrecht in einen Elektrolyten gehängten Blech die in unterschiedlicher Höhe verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen, um einen Lokalstrom fließen zu lassen und typische elektrochemische Korrosionserscheinungen hervorzurufen.

Besonders unangenehm an dieser Korrosionsart ist, daß sie durch unterschiedliche Konzentrationen von Lösungsbestandteilen an verschiedenen Bezirken der Metalloberfläche auch bei intakter Oxydschicht hervorgerufen werden kann (z.B. unter Nietstiften). Dabei werden die Stellen mit geringerer Sauerstoffkonzentration zur anodischen Zone, an der das Metall in Lösung geht. Auch der stark korrosionsbeständige V2A - Stahl kann durch Sauerstoffkonzentrationselemente angegriffen und sehr leicht zerstört werden.

In der Praxis ist dabei entscheidend, ob die Korrosion gleichmäßig über die Oberfläche verteilt ist, denn dann ist sie wesentlich harmloser. Das bedeutet aber nicht, daß sich der Korrosionsvorgang gleichmäßig

auf die ganze Oberfläche verteilt und die Reaktionsgeschwindigkeit an jeder Stelle gleich ist. "Gleichmäßig ist die Korrosion dann, wenn die zunächst vereinzelt korrodierenden Flächen sich allmählich über die Gesamtoberfläche so verteilen, daß die nach längerer Einwirkung erfolgende Dickenabnahme überall annähernd gleiche Werte besitzt." (TÖDT)

Wesentlich gefährlicher wird die Korrosion, je kleinere Bezirke von ihr betroffen sind. Da in diesem Falle die Kathode, der mit Oxyd bedeckte Teil der Oberfläche, im Vergleich zur anodischen, unbedeckten Fläche sehr groß ist, und der Stromfluß von der Sauerstoffmenge abhängt, die zur Kathode gelangt, nimmt die auf der kleinen anodischen Fläche herrschende Stromdichte hohe Werte an und die gesamte korrosive Wirkung kann sich auf diesen Bezirk konzentrieren. Daher findet sich ein intensiver Korrosionsangriff häufig auf Oberflächen mit großen kathodischen und kleinen anodischen Bezirken. Der Angriff dringt dann in Form von Löchern tief und schnell ins Metall ein. Diese mit Lochfraß bezeichnete Erscheinung beginnt fast immer in Spalten und Rissen der Oxydschicht. Eine quantitativ geringe Korrosion kann so bereits tiefgehende Veränderungen der Struktur und eine starke Herabsetzung der statischen Festigkeit eines Werkstoffes bewirken.

Allgemein wird diese Art der (elektrochemischen) Korrosion auch Sauerstoffkorrosion genannt, da der Sauerstoff das eigentlich angreifende und die Reaktion bestimmende Agens ist.

Passivität und Oxydschichtbildung

Bei den korrosiven Veränderungen können wir im allgemeinen schichtbildende und nicht schichtbildende Vor-

gänge unterscheiden. Ein Nachlassen der Korrosionsgeschwindigkeit ist bei den nicht schichtbildenden nur zu beobachten, wenn das angreifende Agens verbraucht, beziehungsweise das Metall in Lösung gegangen ist. Im Gegensatz dazu werden die schichtbildenden Prozesse mit zunehmender Schichtdicke meist langsamer.

Im Falle der schon erwähnten Deckschichtbildung wird mit zunehmender Schichtdicke das Metall mehr und mehr vom Luftsauerstoff - der ja auch im Wasser physikalisch gelöst ist - abgeschlossen. Der Sauerstofftransport durch die Oxydschicht wird mit zunehmender Dicke schwieriger, da die Transportgeschwindigkeit von der Wegstrecke - in diesem Fall die Schichtdicke - abhängt.

Nachdem Metalle mit deckschichtfreien Oberflächen in oxydierende Medien gebracht wurden, konnte nach anfänglich rascher Reaktion eine starke Abnahme um mehrere Zehnerpotenzen festgestellt werden, ohne daß die Reaktion jedoch gänzlich zum Stillstand gekommen wäre. So können wir dem Sauerstoff ein ambivalentes Verhalten zuschreiben: einmal wirkt er korrodierend und reaktionsbestimmend (wie oben geschildert), das anderemal korrosionshemmend, da er bei lückenlosen Oxydschichten die Korrosion verhindert oder zumindest die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzt.

Für die Abnahme des Schichtwachstums bei zunehmender Schichtdicke ist die Geschwindigkeit des Wachstumsvorganges in weiten Bereichen umgekehrt proportional zur Dicke:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k}{y}$$

wobei y für die Dicke und k für eine Konstante steht. Nach dieser Formel wäre zu Beginn des Oxydationsvorganges die Oxydationsgeschwindigkeit unendlich groß,

da $y = 0$. Aus chemischen Gründen ist das aber nicht möglich, so daß unter diesen Bedingungen ein anderes von der Schichtdicke unabhängiges Wachstumsgesetz linearer Abhängigkeit gilt (BANNISTER, BÉNARD):

$$\frac{dy}{dt} = k$$

Das Schichtwachstum nimmt mit steigender Temperatur zu, bei sehr hohen Temperaturen kann das lineare Wachstum anhalten und nicht in ein eigentlich zu erwartendes parabolisches Wachstum übergehen. Ebenso kann bei Absplittierungen der Oxydhaut das Wachstum wieder zunehmen. Bei derartigen spröden Schichten kann man ein wechselweise zu- und abnehmendes Schichtwachstum beobachten, das mit den plastischen Eigenschaften der Filmschicht zusammenhängt, die zwischenzeitlich absplittert und wieder ausheilt.

Bei ungehindertem Sauerstofftransport durch die Deckschicht hingegen wird die Oxydationsgeschwindigkeit durch die Sauerstoffzufuhr und nicht durch die Schichtdicke bestimmt, weshalb bei derartigen, porösen Deckschichten die Korrosionskurve fast nur linear verläuft.

Wenn man nun zu der Überlegung kommt, daß das parabolische Schichtwachstum durch Elektronen- beziehungsweise Ionenwanderung in der Schicht bestimmt ist, so müßte man die Geschwindigkeitskonstante des Wachstums als Funktion der elektrischen Eigenschaften eben dieser Schicht ausdrücken können. Diesen mathematischen Zusammenhang der Konstanten mit der elektrischen Leitfähigkeit fand C. WAGNER.

Bei großer Sauerstoffzufuhr kann der Sauerstoff auch schnell in Risse des Werkstoffs diffundieren und dabei so schnell an das Eisen gelangen, daß die durch

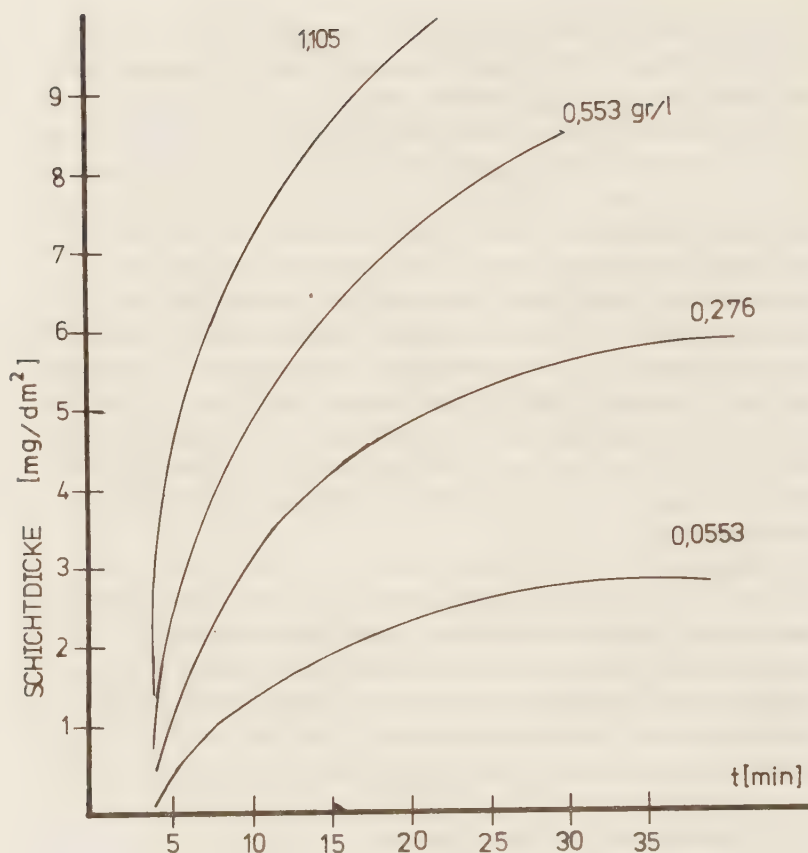


Abb. 2 Wachstum von Silberjodid auf Silber in Abhängigkeit von der Jodkonzentration der Lösung.
(U.R.EVANS, L.C.BANNISTER) schematisch

Da bei den gezeigten Fällen das Wachstum eine Abhängigkeit von der Jodkonzentration zeigt, muß auf eine Wanderung des Nichtmetalls zur Metalloberfläche geschlossen werden, wogegen man bei Hochtemperatur-oxydation häufig Wanderung von Metall findet (EVANS).

elektrochemische Auflösung immer neu bloßgelegten Metallteile sofort mit einer Oxydhaut bedeckt werden und der elektrochemische Angriff zum Stillstand kommt. Bei geringer Sauerstoffzufuhr, wie man sie in den tiefen Metallschichten findet, wird die Auflösung nicht verhindert werden können. Da die elektrochemische Korrosion in den stärker belüfteten Teilen zum Erliegen kam, weil der dort angelieferte Sauerstoff nicht mehr depolarisiert werden kann, es fehlen ja die Lokalelemente, bleiben als anodische Anteile nur die weniger oder gar nicht belüfteten Metallteile, wo der Anodenstrom dann verstärkt wird.

So wird verständlich, daß in tieferen Schichten eine Korrosion auch dann stattfinden kann, wenn eine gewisse Sauerstoffzufuhr dorthin besteht, die das Metall eigentlich durch Oxydschichtbildung schützen sollte. Vorbedingung wäre eine nicht zu rasche Passivschichtbildung und die Entstehung immer wieder neuer Risse. Ist das nicht der Fall, so kommt, wie bei vielen korrosionsbeständigen Stählen, der Angriff zum Stillstand.

Empfindlichkeit der Passivität

Da der passive Zustand nicht bei allen Metallen ein bleibender ist, etwa bei Eisen und Nickel, bei denen er sehr labil ist, kann er da praktisch nicht verwendet werden, sondern hier müssen zu Stabilisierung des passiven Zustandes andere Metalle zulegiert werden. So haben Chrom und seine Legierungen eine starke Neigung zur Passivität und die Widerstandsfähigkeit von Chromlegierungen und mit Chrom überzogenen Metallen ist nur auf diese Passivität zurückzuführen.

Im Streit, ob die Passivität durch einen der Metalloberfläche anhaftenden Film bewirkt werde, konnte EVANS

durch Isolierung solcher Filme zeigen, daß das tatsächlich der Fall ist. Nun war aber noch die Frage der Unlöslichkeit der Oxyde in Säuren zu klären, da mit Oxyd bedecktes Eisen in Schwefelsäure angegriffen und das Oxyd aufgelöst wird. Jedoch fallen Anteile der dickeren Oxydschichten in Stücken aus, die von der Säure nicht mehr angegriffen werden und viele Tage persistieren können, sowie sie den Kontakt mit dem Eisen verloren haben. EVANS sah die Ursache dafür darin, daß zwischen der oxydischen Oberfläche und dem reinen Eisen ein Lokalelement bestehe, wobei Metall Anode und Oxyd Kathode sei. Das dreiwertige Eisenoxyd wird so zu FeO reduziert, das rasch löslich ist, wenn diese Reaktion aber, etwa durch Kontaktverlust mit dem Eisen, nicht mehr möglich ist, kann eine Auflösung nicht mehr stattfinden. Durch die Beobachtung der Auflösung der Eisenoxydschichten in Säuren wird somit die Tatsache der Unlöslichkeit des dreiwertigen Oxyds nicht widerlegt (EVANS). Im weiteren Verlauf der Forschungen konnte am passiven Eisen die Existenz eines Gitters von der Dicke nur weniger Atomschichten mittels Elektronenstrahlen festgestellt werden (RUPP, SCHMID).

Allgemein kann gesagt werden, daß der Schutz desto besser ist, je dicker die Schutzschicht ist. Bei wechselnden Temperaturen geben jedoch dünnere Schichten, wegen ihrer höheren Elastizität, besseren Schutz, wobei dies auch für mechanische Spannungen gilt, da bei diesen Schichten der pro Flächeneinheit wirksame, für die Ablosarbeit verantwortliche Druck geringer ist.

Ursachen und Ausgangspunkte der Korrosion

Als Korrosionsursachen sind die Umweltbedingungen, das sind die Eigenschaften des korrodierenden Mediums,

dem der Werkstoff ausgesetzt ist, anzusehen, wobei in der Praxis dabei die Korrosion durch den Luftsauerstoff im Vordergrund steht, da auch der physikalisch gelöste Sauerstoff letztlich aus der Luft stammt. Dabei wird der kathodisch abgeschiedene Wasserstoff durch den Sauerstoff oxydiert oder es bilden sich aus diesen Bestandteilen und den aus dem Metall frei werdenden Elektronen OH^- Ionen. Die Angriffsstärke wird durch Sauerstoffmenge bestimmt, die zur Metalloberfläche gelangt.

Deutlich tritt die Sauerstoffkorrosion an Eisen in Elektrolyten ohne extreme pH - Werte in Erscheinung, ein Verhalten des Eisens, das durch Oberflächenveränderung und Beimengungen grundlegend erst zu ändern ist, wenn die Legierungsbestandteile soweit vermehrt werden, daß etwa nicht rostender Chrom-Nickel-Legierung (18% Cr, 8% Ni) entsteht, womit die Korrosionsbeständigkeit sprunghaft zunimmt.

Bei der Korrosion unter Wasserstoffentwicklung, der sog. Wasserstoffkorrosion, ist dagegen die Materialeigenschaft als Ursache entscheidend, wobei allerdings die Abhängigkeit zwischen den beiden Korrosionsarten fließend sind. Dies Verhalten zeigen alle Metalle, deren Potentiale gegen Standardzellen gegen eine Normalwasserstoffelektrode gemessen negativ sind, die also unedler als Wasserstoff sind. Schon geringe Beimengungen von edleren Metallen können den Angriff steigern (Entstehung von innerer EMK), was besonders am Zink deutlich wird, wo minimale Verunreinigungen den Angriff rasant beschleunigen. Weitere Veränderungen des Verhaltens gegenüber ihrer Stellung in der Spannungsreihe werden durch Deckschichten verursacht, so findet selbst das unedle Magnesium (-2,35 V) in Flußsäure einen starken Schutz durch das unlösliche Salz (MgF_2). Zu einer großen Verstärkung des Angriffs auf Eisen kommt es durch Zumischung von Kohlenstoff.

Abgesehen von diesem Fall ist bei der Korrosion des Eisens in fast allen Fällen die Materialeigenschaft, auch der Gehalt an metallischen Beimengungen unerheblich.

Ausgangspunkte der Korrosion sind fast immer Stellen, mit inneren Spannungen, etwa die Kanten, wo durch die Durchtrennung mechanische Spannungen auftreten. Auch an defekten Oberflächenstellen von beispielsweise schlecht gewalzten Werkstoffen nimmt die Korrosion ihren Ausgang. Bei geschliffenem Material liegen die Angriffspunkte in den Schleifrillen, bei gebogenem an den Biegestellen sowohl der konvexen wie der konkaven Seite. Bei verschiedenen Versuchen, die mit Nickel unternommen wurden, konnte gezeigt werden, daß der Angriff an den Rändern von Ritzstellen in die Tiefe drang. Dort befindet sich das Metall in einem Zustand innerer Spannung, und auch der Oxydfilm, der die Schichten fortwährend absplittern läßt. An Metallteilen mit sich überlagernden Zonen von Druck- und Zugspannungen werden die Oberflächenfilme auch sehr leicht zerstört. Abhängig von den Umgebungsbedingungen führt das fortdauernde Absplittern und Ausheilen der Deckschicht zur Bildung von neuem Oxyd.

Einfluß verschiedener Faktoren auf die Lebensdauer

Es war schon ausgeführt worden, daß die Oxydationsgeschwindigkeit mit zunehmender Dicke der Deckschicht abnimmt, woraus zu schließen wäre, daß auch bei hohen Temperaturen der gewöhnliche Stahl einmal oxydationsbeständig wird.

In der Praxis konnte man das nicht bestätigt finden, da beim Reiben oder Biegen sowie beim Abkühlen von Werkstoffen dickere Oxydschichten leicht losbrechen und das Metall somit dem Angriff wieder preisgegeben wird.

Durch unterschiedliche Kontraktionsamplituden von Metall und der anhaftenden Oxydschicht entstehen beim Abkühlen mechanische Spannungen, die, da das Oxyd gleichzeitig spröde wird, nicht mehr durch plastischen Fluß ausgeglichen werden können.

Für bei hohen Temperaturen zu verwendende Stähle muß deshalb die Forderung aufgestellt werden, nur solche zu verwenden, die Legierungsbestandteile besitzen, welche den Oxydfilm schon bei geringer Dicke schützend werden lassen. Für diese dünnen Schichten ist die für den Ablösevorgang verantwortliche Druckenergie pro Flächeneinheit geringer, ohne daß sich die Ablösearbeit erhöht, so daß sich dünnere Schichten in diesen Fällen als beständiger erweisen.

Bei wechselnder Temperaturbeanspruchung ist allerdings auch bei diesen, über dünnere Oxydschichten bereits schützende Eigenschaften entwickeln, eine stärkere Oxydation festzustellen als bei konstanter Temperatur, weil der bei hohen Temperaturen gebildete Oxydfilm sich bei niederen als nicht ausreichend beständig erweist und beim Abkühlen abplatzt.

Um Stahl Beständigkeit gegen Hochtemperaturoxydation zu verleihen, werden ihm Chrom und Aluminium zulegiert und, um ein einphasiges austenitisches Gefüge (sh.S. 37) zu erhalten, meist noch Nickel zugefügt. Jedoch lassen die normalen austenitischen Stähle bei hohen Temperaturen in ihrer Festigkeit nach, so daß zur Verbesserung der mechanischen Festigkeit noch Silicium und Wolfram zulegiert werden. Reine Eisen - Aluminium - Legierungen sind, obwohl sie gute Oxydationsbeständigkeit besitzen, in ihren mechanischen Eigenschaften unbefriedigend. Für die Oxydationsbeständigkeit ist aber ein genügend hoher Aluminiumzusatz notwendig.

Chrom und Aluminium bilden zwischen der Zunderschicht und dem Metall Oxyde, und man nimmt an, daß dadurch der Übergang von Kationen aus dem Metall in die Oxydschicht verhindert wird. Dabei nimmt die Oxydationsgeschwindigkeit stärker ab, als nach dem angeführten parabolischen Wachstumsgesetz zu erwarten wäre, das an unlegiertem Eisen beobachtet wurde. In unregelmäßigen Zeitabständen wurde eine Zunahme der Oxydationsgeschwindigkeit festgestellt, die durch Hohlraumbildung zwischen Oxydfilm und Metall erklärt werden könnte. Da diese Hohlräume aber die Festigkeit des Werkstoffs herabsetzen würden, sind sie zumindest unwahrscheinlich und EVANS neigt deshalb der Ansicht zu, daß eine oxydische Zwischenschicht den Schutz vermittelt. Die veröffentlichten Ergebnisse widersprechen sich in diesem Punkt jedoch teilweise, so daß diese Begründung nicht allgemein anerkannt wird.

Beeinflussung der Korrosion durch Strukturmerkmale und mechanische Spannungen

Die Metalle sind kristalline Festkörper, deren Atome in einem Gitter angeordnet sind, in dem durch jedes Metallkorn ein Kristall dargestellt wird. Diese Gitterstrukturen passen an der Berührungsfläche zweier Metallkörner meist nicht exakt zusammen, wodurch dort eine lockere Struktur bedingt ist, die auch erklärt, warum Sauerstoff entlang den Korngrenzen ins Metall wandern kann.

Die normalen Metalle enthalten also Kristalldefekte, die verschiedenartig gegeneinander versetzt sind, wovon die "Kantenversetzungen" in der Praxis von Bedeutung sind. Darunter sind die in einigen Ebenen der Atomanordnung befindlichen Atomreihen zu verstehen, die nicht die für einen idealen Kristall typischen Abstände bei-

behalten, sondern von der einen Ebene etwas weiter entfernt und somit der anderen um diese Entfernung näher sind.

Die Folge davon ist, daß die beiden durch die Ebene voneinander getrennten Kristallteile bei Einwirken von Zugspannung ohne größeren Energieaufwand gegeneinander gleiten können, da die für das Gleiten aufgewendete Arbeit aus energetischen Gründen nur gering ist. Dies ist auch die Ursache für die im Vergleich zu den idealen Metallen geringere Festigkeit der normalen Metalle. Zwischen den Versetzungslinien liegen die Atome auf dem größten Teil der Ebenen in fast idealer Anordnung, was eine ungestörte Kontinuität der Struktur zur Folge hat. Trotz des Gleitens der Kristalle gegeneinander bleibt also ein ausgezeichneter Zusammenhalt, so daß die beiden Teile bei Zugspannung lediglich deformiert und nicht getrennt werden. Die Strecken, um welche die Versetzungen wandern können, sind von der Korngröße abhängig: sie sind dann am geringsten, wenn die Korngröße am kleinsten ist. Dies ist ein Grund, weshalb Metalle mit kleinerer Korngröße eine größere Festigkeit besitzen.

Das Verhalten eines Metallstabes, welcher einer Zugspannung ausgesetzt wird, ändert sich mit der Größe der einwirkenden Spannung. Dabei gibt es innerhalb des elastischen Bereichs kein Gleiten, sondern die Atomabstände vergrößern sich in Zugrichtung und nehmen nach dem Nachlassen der Spannung ihr ursprüngliches Ausmaß wieder an. Steigt die Spannung weiter an, so beginnen die Atomenebenen gegeneinander zu gleiten, und es bleibt nach Beseitigung der Spannungseinwirkung eine Verformung bestehen. Erreicht die einwirkende Spannung durch weiteren Anstieg einen als Zugfestigkeit definierten Wert, so verringert sich an einem Punkt der Querschnitt soweit, bis der Stab bricht.

Da hier die Atome weniger stark aneinander gebunden sind, wäre vorstellbar, daß auch bei sehr reinen Metallen der Angriff an den Korngrenzen seinen Ausgang nimmt. Die Schicht leicht entfernbaren Atome entlang den Korngrenzen bei einem perfekten Kristall ist aber sehr dünn, so daß die Korrosion in die Tiefe nur fortschreiten kann, wenn andere günstige Faktoren mitwirken. Das wären etwa Spannungen, die durch mechanische Verformung oder Abkühlung entstehen und eine atomare Fehlordnung mit an den Korngrenzen angehäuften Versetzungen bewirken. Somit wird die korrosionsanfällige Schicht dicker und die interkristalline Korrosion kann tiefer eindringen. Der interkristalline Angriff bei reinem Metall ist nach allgemeiner Ansicht auf solche Ursachen zurückzuführen.

Ganz allgemein ist in diesem Zusammenhang festzustellen, daß vorhandene Oxydschichten durch Biegung eines Werkstoffes zerstört werden und das freie Metall so der Korrosion ausgeliefert wird. Wurde das betreffende Metall nach dem Biegungsvorgang jedoch längere Zeit an Luft aufbewahrt, so heilt die Oxydschicht aus und es zeigt sich kein Unterschied in der Korrosionsanfälligkeit.

Besteht ein Metall aus mehreren Gefügekomponenten, so kann eine gleichmäßige Oberflächenpassivierung nicht erwartet werden, sondern man hat eher mit einer Lokalelementbildung zu rechnen, die die Passivierung schwächt oder im ungünstigsten Falle überhaupt stoppt. Der Wirkungsgrad der einzelnen Einlagerungen ist dabei von der Potentialdifferenz zu den anderen Komponenten abhängig, so daß noch nicht jede Einlagerung eine Entpassivierung bedeutet. In jedem Fall ist für die Passivitätseigenschaft und Korrosionsbeständigkeit eines Werkstoffes das homogene Kristallgefüge am günstigsten, da hier keine Lokalelementbildung stattfindet.

Schließlich wird die Korrosionsanfälligkeit eines Metallteiles durch an der Oberfläche liegende nicht-metallische Einschlüsse ebenfalls wegen der Elementbildung stark erhöht, wie Beobachtungen gezeigt haben. Daneben wirken diese Einschlüsse noch mechanisch ungünstig auf die Dauerfestigkeit. Alle homogenen Gefüge, Austenit, Ferrit, sind wenig kerbempfindlich, liegt aber gleichzeitig eine härtere Phase vor, so nimmt die Kerbempfindlichkeit zu, obwohl die Festigkeit zunimmt.

Spannungskorrosion

Wird ein Metall durch mechanische Spannungen belastet, so entstehen auf dem Grund einer Kerbe oder eines durch Korrosion entstandenen Loches größere Spannungsverhältnisse als an anderen Stellen. Bei ausreichender Spannungshöhe oder -dauer kann sich das Loch zu einem Riß erweitern, der im allgemeinen jedoch nicht tief in das Metall eindringt, da er am gesunden Metall aufgehalten wird. Sobald aber das gesunde Material durch Korrosion zerstört wird, dringt der Riß bis zur nächsten gesunden Schicht vor, so daß er sich schrittweise in die Tiefe vorarbeitet, bis es zum Bruch des Werkstoffs kommt.

Wir können zwei Typen der Spannungskorrosion unterscheiden. Zunächst ein mechanisches Aufreißen des Materials, wobei die Hindernisse für ein Fortschreiten des Risses von korrosiven Vorgängen beseitigt werden. Die andere Art ist ein stetig einwirkender starker elektrochemischer Angriff, der infolge der mechanischen Spannung auf den Spaltgrund konzentriert wird und nun nicht ein ausgehöhltes Loch bildet, sondern einen engen in das Metall eindringenden Riß. Der Grund für den bevorzugten Angriff am Spaltgrund liegt in einer durch die erhöhten Spannungen fortlaufenden Zerstörung der jeweils wieder neu gebildeten Oxydschicht (LOGAN).

Schwingungsrißkorrosion

Diese Korrosionsart kann als eine besondere Erscheinungsform der Spannungskorrosion angesehen werden, da mit ihr die korrosive Zerstörung eines Werkstoffes bei wechselnder Beanspruchung von Zug- und Druckspannung bezeichnet wird, die nicht zum sofortigen Bruch führt. Bei wechselweiser Einwirkung gleiten die Kristalle so lange gegeneinander, bis die Versetzungen an einer Korngrenze zum Stillstand kommen, um bei Umkehrung der Spannungsrichtung auf der Gleitebene wieder zurückzuwandern.

Ein Gleiten auf unbestimmte Zeit ist bei den üblichen Metallen nicht möglich, weil die primären Gleitebenen infolge struktureller Unregelmäßigkeiten verändert werden. Durch die hierdurch bewirkte Behinderung verlagert sich der Gleitvorgang auf parallele Ebenen, bis der Werkstoff schließlich durch diese Vorgänge in weiten Bereichen ungeordnet wird.

Bei kleinen Spannungsamplituden hört das Gleiten auf, und die Verformungen sind rein elastischer Natur, bedingt durch die wechselweise Belastung. Wenn die Spannungsverhältnisse einen Wert überschreiten, der als Dauerschwingfestigkeit bezeichnet wird und für jeden Werkstoff verschieden ist, so wird der Gleitvorgang unregelmäßig und die bewegten Flächen werden voneinander getrennt. In der weiteren Folge kommt es zu Löchern und Rissen. Bleibt die Spannungsbeanspruchung unter der Dauerschwingfestigkeit, so wird, sofern keine Korrosion auftritt, die Lebensdauer nicht beeinträchtigt, während oberhalb dieses Wertes der Werkstoff bricht.

Obwohl Fälle von Schwingungsrißkorrosion meist in Wasser auftreten, kann auch die Gegenwart von Wasserdampf schon unterhalb der für trockenes Milieu geltenden

Dauerschwingfestigkeit zu Rißbildungen im Werkstoff führen. Aus mehreren Versuchen mit verschiedenen Metallen kann man schließen, daß die Feuchtigkeit bei der Schwingungsrißkorrosion wahrscheinlich eine größere Rolle spielt als der vorhandene Sauerstoff. SPÄHN hat eindeutig nachgewiesen, daß diese Korrosionsform immer dann beginnt, wenn gerade gleitende Bereiche mit dem korrosiven Medium in Berührung kommen. (a.a.O.)

Die wichtigen Faktoren, die die Dauerfestigkeit des Materials bei mechanischer Beanspruchung und gleichzeitigem Einwirken von Korrosion beeinflussen, sind:

1. Die chemische Zusammensetzung, das Potential, mechanische und thermische Vorbehandlung, eventuelle Kaltbearbeitung und die Fähigkeit zur Passivschichtbildung eines Werkstoffes,
2. Seine Oberflächenbeschaffenheit (glatt,rauh,etc.)
3. Das Korrosionsmedium,
4. Die Art der mechanischen Wechselbeanspruchung (Verdrehung, Zug, Druck, Biegung)
5. Die Dauer der mechanischen Beanspruchung und die Frequenz des Wechsels der Spannungsarten.

Wirken mechanische Spannungsbeanspruchung und Korrosion gleichzeitig auf einen Werkstoff ein, so werden durch Elementbildung verschieden zusammengesetzter Bestandteile an der Oberfläche zunächst kleine Narben gebildet. Bereits im Material vorhandene elektrolytische Potentialunterschiede werden durch den mechanischen Spannungswechsel erhöht und der Angriff wird dadurch erhöht. Bei bestehender Korrosion steigert sich die Beanspruchung in den Korrosionsnarben, da dort eine Spannungserhöhung zur Wirkung kommt, und dadurch wird wieder der elektrolytische Lösungsdruck verstärkt. Diese wechselseitige Verstärkung in der Art eines ciculus vitiosus setzt sich bis zum Bruch fort.

Dabei hat sich gezeigt, daß bei feinkristallinem Material die Korngrenzen einen hemmenden Einfluß auf den Bruchvorgang haben. Grobkristalline Werkstoffe zeigen dagegen nach dem Anriß ein rasches Fortschreiten und einen oft vorzeitigen Bruch. Stähle, die feinkristalline Werkstoffe sind, können die Tiefe der Einrisse begrenzen durch eine Ablenkung des Risses an den Korngrenzen um etwa 45 Grad, womit ein deutlicher Spannungsabbau erreicht wird, der ein Fortschreiten des Einrisses verhindert. Gleichzeitig erfolgt eine Tiefenbegrenzung der Risse durch eine Potentialänderung der Korrosionsprodukte und eine Abnahme der Korrosionsanfälligkeit in der Tiefe durch Schutzschichtbildung (MC ADAM).

Kontakt- und Spaltkorrosion

Die Kontaktkorrosion tritt in Erscheinung, wenn sich zwei Metalle unterschiedlichen Lösungspotentials berühren. Auf diese Weise entsteht ein elektrochemisches Element und das unedlere Metall geht wegen seines geringeren elektrolytischen Potentials in Lösung. Da es sich bei der Kontaktkorrosion um einen elektrochemischen Prozeß handelt, nimmt die Korrosionsgeschwindigkeit, wie bei jeder anderen elektrochemisch bedingten Korrosionsform, mit der elektrolytischen Leitfähigkeit des Elektrolyten (pH, Ionenkonzentration) zu. In jedem Fall ist zu bedenken, daß die im Labor gefundenen Werte der Normalpotentiale keine sichere Aussage über das Verhalten der Werkstoffe im jeweiligen Korrosionsmedium ermöglichen, da eine Potentialverschiebung auf vielerlei Weise möglich ist, erwähnt seien Verschiebungen durch Passivierung, Deckschichten, Kaltverformung und durch Wärmebehandlung.

Die Spaltkorrosion findet sich an bestimmten Stellen des Werkstoffes, wie z.B. in Spalten u.ä., wo die Strömung eines Elektrolyten behindert wird. Auf diese Weise können Konzentrationsunterschiede eines Elektrolytanteils oder von Sauerstoff zur Korrosion führen. Obwohl diese Spalten die mechanische Festigkeit eines Metallteils nicht beeinträchtigen zu brauchen, liegt ihre Gefährlichkeit somit auf der Hand. Die Erscheinungen entsprechen auch ursächlich ganz den Belüftungselementen von EVANS, die weiter oben bereits ausführlich erörtert wurden.

Die Korrosion an rostfreien Stählen

Im hier gegebenen medizinischen Zusammenhang soll sich auf die Eisen - Chrom - Nickel - Legierungen beschränkt werden, Stähle, die bei Raumtemperatur ein praktisch stabiles austenitisches Gefüge besitzen.

Grundsätzlich werden drei Arten rost- und säurebeständiger Stähle unterschieden, wobei die Übergänge zwischen den einzelnen Gruppen fließend sind.

1. ferritische Stähle

Das sind feinkörnige, weiche Stähle mit niedrigem Kohlenstoffgehalt und etwa 12 - 17% Chrom, die bei Raumtemperatur α - phasisch vorliegen. Sie können durch Wärmebehandlung nicht gehärtet werden, da es nicht zu einer irreversiblen Gefügeumwandlung kommt. Die beste Korrosionsbeständigkeit wird durch Glühen und somit durch Erreichen eines homogenen Gefüges erreicht.

2. austenitische Stähle

Hierbei handelt es sich um Legierungen mit 16 - 20%

Chrom und 9 - 26% Nickel (z.B. VA-Stähle). Diese Stähle liegen im Gegensatz zu den ferritischen auch bei Raumtemperatur γ - phasisch vor. Sie sind grobkörnig und härter als ferritische Stähle. Die hohe Korrosionsfestigkeit ergibt sich aus dem sehr niedrigen Kohlenstoffgehalt (0,07%). Höchste Beständigkeit wird durch Abschrecken aus der Walzhitze erreicht. Für die weitere Verarbeitung haben sie den Vorteil einer sehr guten Verformbarkeit. Im Gegensatz zu den unlegierten Kohlenstoff - Stählen kann durch Abschrecken keine Gefügewandlung erreicht werden.

3. martensitisch - perlitische Stähle

Diese Stahlart wird praktisch nur bei reiner Verschleißbeanspruchung verwendet, sie ist für medizinische Zwecke nicht weiter von Interesse.

Das austenitische Gefüge der Eisen - Chrom - Kohlenstoff - Legierungen besitzt noch eine gewisse Sprödigkeit. Besonders gute mechanische Eigenschaften und eine sehr gute Zähigkeit besitzen die austenitischen Eisen - Chrom - Nickel - Legierungen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt, durch dessen Erhöhung die Streckfähigkeit bei Raumtemperatur fast verdoppelt werden kann, was allerdings auf Kosten der Gefügehomoogenität, somit der Korrosionsbeständigkeit geht, da Karbidteilchen eingelagert werden. Der V2A - Stahl ist von diesen Legierungen die älteste.

Für die Mehrzahl der medizinischen Anwendungszwecke ist eine weichere Legierung von 0 - 0,2% Kohlenstoff, etwa 18% Chrom und ca. 10% Nickel entwickelt worden. Da der Kohlenstoffgehalt verringert wurde, mußte der Nickelanteil erhöht und das Verhältnis Chrom : Nickel verändert werden, da die Legierungen sonst nicht mehr im

reinen Austenitgefüge, sondern gemischtphasisch ($\alpha + \gamma$) vorliegen. Durch eine weitere Nickerhöhung (bis zu 78% Ni) verändert sich die Festigkeit bei gleichem Kohlenstoffgehalt praktisch nicht, da dafür der Kohlenstoffanteil entscheidend ist.

Am gebräuchlichsten ist die 18/8 Legierung (18% Cr, 8% Ni), wobei das Nickel, wie schon erwähnt, zur Stabilisierung des austenitischen Zustandes dient. Diese Legierung erwies sich als besonders widerstandsfähig gegen atmosphärische Korrosion und als recht gut beständig in oxydierenden Säuren. Dabei zeigte sich an 18/8 Chrom - Nickel - Stählen in sauerstoffhaltiger verdünnter Schwefelsäure, daß die Zeit für den Übergang vom aktiven in den passiven Zustand mit zunehmender Sauerstoffkonzentration kürzer wird, unterhalb einer bestimmten Konzentration wird die Legierung nicht mehr passiv.

Allerdings können diese Legierungen von Säuren angegriffen werden, wenn der Sauerstoff, der in Spuren vorhanden ist, aus dem korrodierenden Medium entfernt wird. Ist Sauerstoff vorhanden, so kann es infolge schnelleren Verbrauchs und einer damit verbundenen Konzentrationsverschiebung in Spalten trotzdem zur Korrosion kommen. Zum Schutze vor derartigem Angriff von Konzentrations-elementen kann man Molybdän zulegieren, da es praktisch keine Salze bildet. Daher sind 18/8 Chrom - Nickel - Stähle mit 3 - 4% Molybdän in sauerstofffreien Säuren beständig, nun allerdings nicht mehr in starken Säuren, da sich das Molybdän darin löst. Die Widerstandsfähigkeit der rostfreien Stähle wird allgemein durch Oberflächenfehler und eingewalzte Fremdstoffe (z.B. Staub) ganz besonders stark beeinträchtigt.

Wie schon erwähnt, kann die Beständigkeit eines Stahles gegen atmosphärische Korrosion durch eine Erhöhung des Chromgehalts verbessert werden. Das Chrom hat aber die Eigenschaft bei Erhitzen auf 500 - 700 Grad

(etwa beim Schweißen) sich als Chromkarbid an den Korngrenzen abzuscheiden, da es eine hohe Affinität zu Kohlenstoff hat. Auch wenn die Legierung mehr als einige hundertstel Prozent Kohlenstoff enthält, ergibt sich aus dieser Eigenschaft bereits eine Gefahr, da Karbid im Gleichgewichtszustand vorliegt und sich erst bei sehr hohen Temperaturen löst, so daß sich deshalb ein homogenes Gefüge erst nach Erhitzung auf sehr hohe Temperaturen erreichen läßt. Durch entsprechendes Abkühlen können die gelösten Karbide im Austenitgitter festgehalten werden und infolge seiner Reaktionsträgheit entsteht ein bei Raumtemperatur stabiles homogenes Gefüge. Scheidet sich bei einem derartigen Werkstoff bei partiellem Erhitzen wie beim Schweißen nun Karbid an den Korngrenzen aus, so wird die Legierung durch das chromverarmte Gefüge und den gleichzeitigen Homogenitätsverlust für Korrosion zwischen den Gefügebausteinen anfällig, wobei die Korngrenzen die Funktion von Anoden übernehmen. Es handelt sich bei dieser Angriffsart um die Korngrenzen- oder interkristalline Korrosion, zu deren Verhütung meist ein Element mit einer vielfach höheren Affinität zu Kohlenstoff als Chrom zulegiert wird, z.B. Titan.

Die örtliche Verarmung der Grundmasse an Chrom spielt bei der interkristallinen Korrosion die entscheidende Rolle, da infolge mangelnden Ausgleichs durch Diffusion bei der Karbidbildung oder -ausscheidung entlang den Korngrenzen ein Ausgleich der Konzentrationsunterschiede nicht erfolgt. Auch bei der Auflösung von Chromkarbid beim Erhitzen verringert sich der Chromgehalt der Grundmasse. Durch eine Erhöhung des Chromanteils muß sich folglich - wie es auch der Fall ist - wieder eine Verbesserung der verminderten Korrosionsbeständigkeit erzielen lassen. Durch vielfältige Untersuchungen ließ sich zeigen, daß für die interkristalline Korrosion eine ungeeignete Wärmebehandlung verantwortlich zu machen ist und sie somit durch entsprechende Behandlung ausgeschaltet werden kann.

Wie aus der nachfolgenden Abbildung hervorgeht, läßt sich die Passivität eines Elementes auf seine Legierungen übertragen. Chrom etwa ist ein Element, das stark zu Passivität neigt, und so kann man dem schlecht passivierbaren Eisen durch Chromzulegierung die Passivität dieses Elementes verleihen. In der Abbildung zeigt sich, daß in verdünnter Schwefelsäure bis etwa 12% Chromgehalt das Potential der Legierung dem des reinen Eisens entspricht und bei etwa 13% Chrom sprunghaft über das Wasserstoffpotential ansteigt. Weiter ist zu sehen, daß die Passivität zwischen 12 und 16% Cr sehr labil ist, da sowohl das edle wie das unedle Potential auftritt.

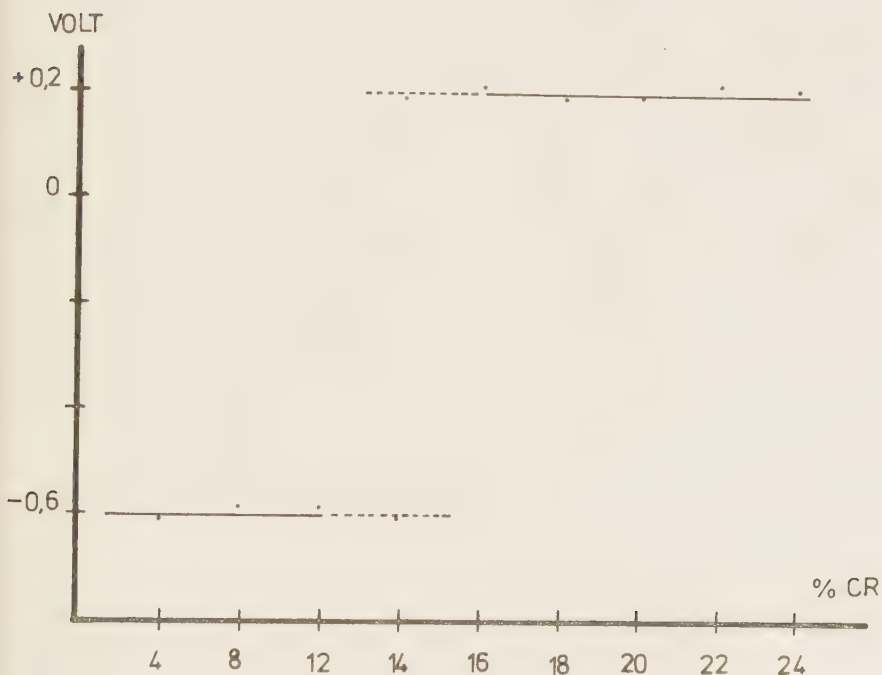


Abb. 3 Potential von Fe - Cr - Legierungen mit steigendem Chromgehalt, auf das Wasserstoffpotential bezogen.
(schematisch nach SCHOTTKY)

Die rostfreien austenitischen Stähle besitzen nicht nur eine hervorragende Beständigkeit gegen atmosphärische Korrosion (Korrosion durch den Luft-sauerstoff, auch den physikalisch gelösten), sondern sie haben sich auch gegen eine gleichzeitige schwingende Belastung als überaus widerstandsfähig erwiesen, so daß sie mit ihren verschiedenen Legierungen zu Recht Verwendung bei der Osteosynthese finden. Allerdings sind sie durch lokale Spannungsbeanspruchung verstärkt der transkristallinen Korrosion ausgesetzt. (Über den Vorgang selbst vgl.S. 32 u. 40)

Kasuistik

Wegen ihrer unbezweifelbaren Vorzüge hat sich die operative Knochenbruchbehandlung immer stärker durchgesetzt und sich ein stets weiter werdendes Indikationsgebiet eröffnet. Die Osteosynthese ist jedoch seit ihrer Anwendung mit zahlreichen Fehlschlägen belastet, die oft nicht nur den Behandlungserfolg in Frage stellen, sondern durch erneut notwendig werdende Operationen neue Risiken mit sich bringen. Dabei kann ein neuerlicher Mißerfolg nicht von vornherein ausgeschlossen werden, was wiederum die Belastung für den Patienten keineswegs verringert.

Die technischen Ursachen solcher Mißerfolge wurden vorstehend geschildert. Zur Demonstration der Problematik seien einige Beispiele angeführt.

1. F.B., 83jähr. Frau
Plattenbruch nach Stabilisierung einer pertrochanteren Fraktur mit Winkelplatte 6 Mon. post op. Plattenbruch bei Fixierung der Fraktur. (Abb. 4)
2. A.A., 62jähr. Mann
Fraktur zwischen mittlerem und distalem Femurdrittel. Bruch des Nagels und der oberen Drahtschlinge 13 Mon. post op. (Abb. 5 und 6)
3. A. F., 25jähr. Mann
Subtrochantere Oberschenkelfraktur. 2 mon. nach der Operation plötzlich auftretender starker Schmerz. Bruch von 3 Schrauben und Refraktur im Bereich der Laschenschraube. (Abb. 7)
4. B.M., 45jähr. Frau
Hüftarthrodese bei Arthrosis def. Wegen zu hohem 'Aus-el-tonus' Nagelbruch 20 Wochen nach der Operation. im ver-lauf von 2 Jahren keine wesentliche Nagelverschiebung. (Abb. 8 und 9)
5. F.R., 66jährig. Frau
Drahtcerclage bei Splitterfraktur des Oberschenkels. bereits 5 Wochen post op. ist der distale Draht ge-sprengt. (Abb. 10)
6. K.A., 26jähr. Mann
Nagelung und Cerclage nach Oberschenkelfraktur. 2 1/2 Jahre später Nagelbruch und Refraktur. 1 Jahr nach neuerlicher Operation Nagelverbiegung und erhebliche Fehlstellung. Drahtbruch. (Abb. 11)
7. S.M., 67jähr. Frau
Arthrodese bei Coxarthrose. Nach 11 Monaten Nagelbruch. Arthrodese knöchern fest. (Abb. 12) Äußere Gewalteinwirkung?

8. R.G., 26jähr. Mann

5 Monate nach Operation einer supracondylären Oberschenkelfraktur Knickbildung der Platte in Höhe der 2. Schraube proximal des Kniegelenkspaltes. Ca. 1 mm breiter Querspalt an dieser Stelle der Platte. Keine Konsolidierung der Fraktur. (Abb. 13)

9. L.S., 68jähr. Frau

Knapp 10 Monate nach der Operation ist der Nagel bei durchgebaute Arthrodesen gebrochen. (Abb. 14)

Bei den vorliegenden Fällen handelt es sich um eine kleine Anzahl willkürlich ausgewählter Fälle, bei denen Schäden am Implantat auftraten. In seinen Untersuchungen zur Metallosteosynthese fand TÄGER in einem Untersuchungszeitraum von 6 Jahren (1959 - 1964) an der Orthopädischen Universitätsklinik München eine Schadensquote an Metall und Gewebe von 40 Prozent!

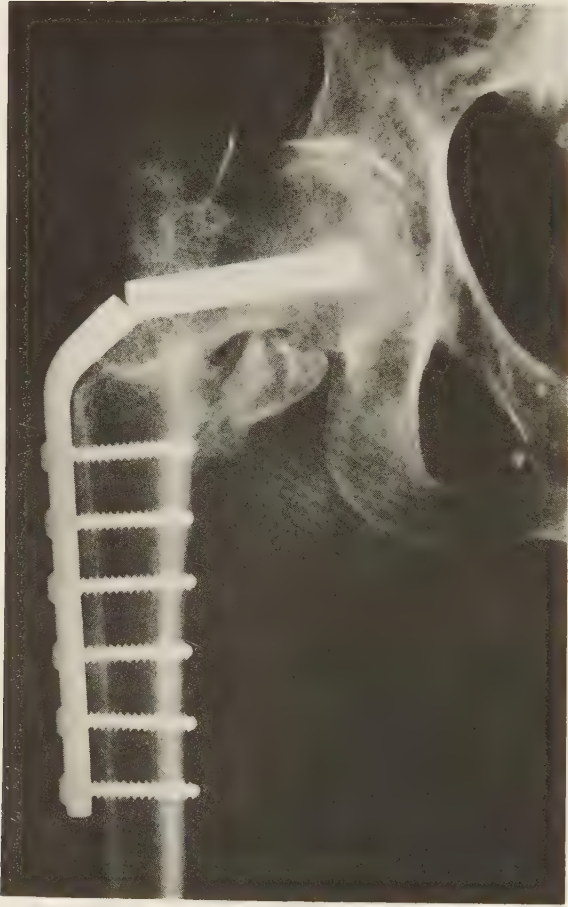


Abb. 4 Bruch einer Winkelplatte 6 Monate post op.
Spannungskorrosion? Gewaltbruch?



Abb. 5



Abb. 6

Nagelbruch und Sprengung der oberen Drahtschlinge
13 Monate nach der Operation. Kontaktkorrosion?

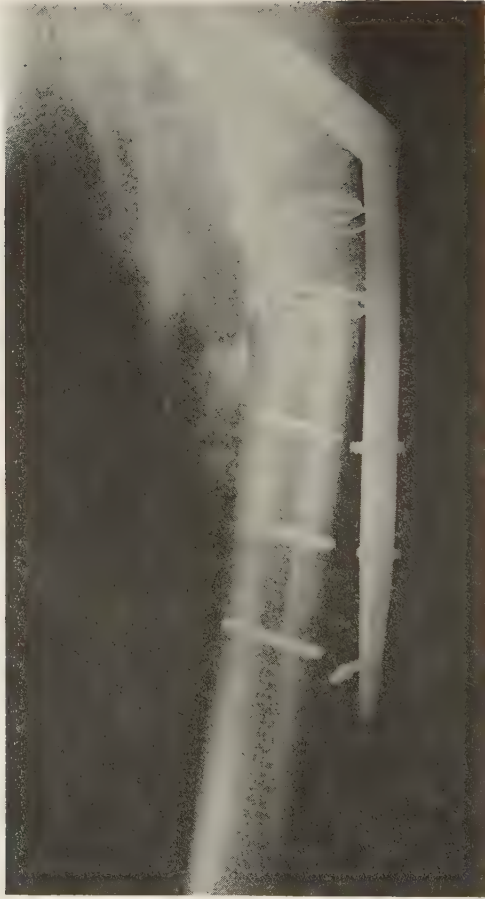


Abb. 7 Bruch von 3 Schrauben 2 Monate nach der Operation. Spannungskorrosion? Fehlende mediale Abstützung.



Abb. 8 Nagelbruch 20 Wochen post operationem, da der Muskeltonus zu hoch war.

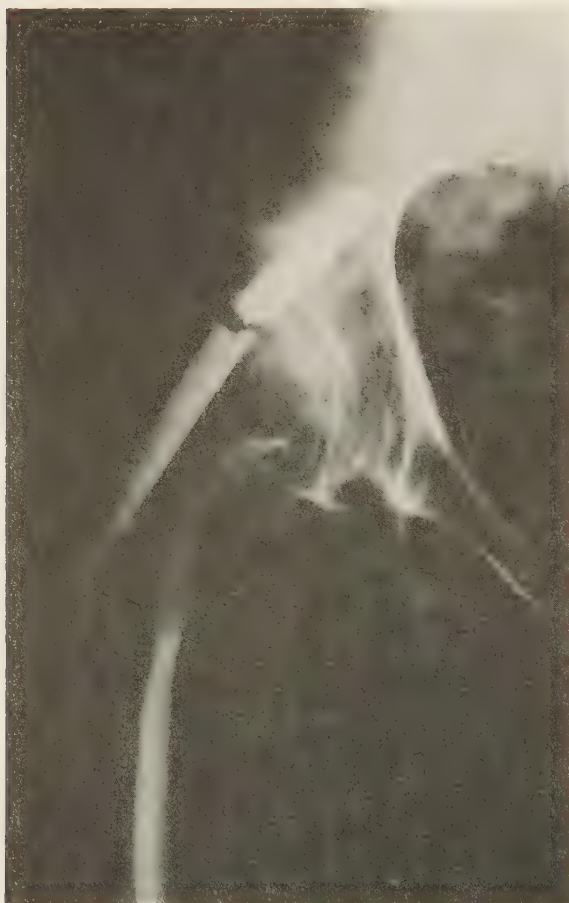


Abb. 9 Der gleiche Fall wie Abb. 5. Kontrollaufnahme nach 2 Jahren: Keine wesentliche Nagelverschiebung.



Abb.10 Bereits 5 Wochen nach der Operation ist der distale Draht gesprengt. Lokalelementbildung durch die enge Nachbarschaft der Drähte? Gewaltbruch? Beschädigung der Oxydhaut durch Kaltbearbeitung.

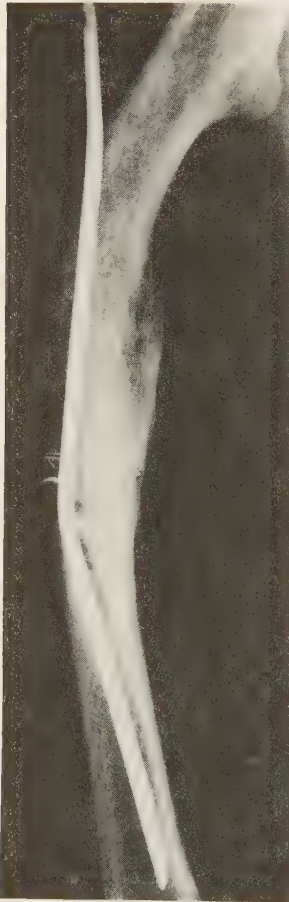


Abb.11 Nagelverbiegung
mit erheblicher Fehl-
stellung. Drahtbruch.
Kontaktkorrosion.



Abb.12 Nagelbruch 11
Monate nach Arthrodese.
Arthrodese jedoch knö-
chern fest. Äußere Ge-
walteinwirkung? Sturz?



Abb.13 Knickbildung in Verbindung mit einem ca. 1 mm breiten Querspalt 5 Monate nach der Operation! Spannungskorrosion. Die Schädigung des Materials findet sich an der Stelle höchster Spannungseinwirkung. Gleichzeitig muß eine artefizielle Spannungsspitze durch die Schraubeneindrehung angenommen werden.



Abb. 14 Nagelbruch 10 Monate nach der Arthrodese. Spannungskorrosion. Der Nagel ist in Richtung der einwirkenden mechanischen Kraft nach seitlich vorne ausgekeilt.

Metallveränderungen bei der Osteosynthese

Durch die verschiedenen Bearbeitungsvorgänge bei der Osteosynthese werden die Implantate in ihrer Passivität gestört. So entstehen durch Einschlagen oder Eindrehen am Ort der Gewalteinwirkung Veränderungen, die nicht nur in einer Zerstörung der Passivschicht, sondern auch in einer mehr oder weniger tiefgreifenden Störung der Kristallstruktur sich auswirken, und auch das sogenannte Kaltverformen der Platten, Drähte, ect. führt zu den gleichen Veränderungen.

Es wurde schon auf die Wichtigkeit einer Deckschicht für die Korrosionsbeständigkeit eines Werkstoffes und vor allem auf das entscheidende Merkmal der Lückenlosigkeit dieses Oberflächenfilms hingewiesen, dessen Dicke sich im Bereich von einigen μ bewegt.

Beim Einsetzen der Platten und vor allem beim Einschlagen der Nägel und Anziehen der Schrauben wird diese Schicht zerstört. Durch zusätzliche Bohrungen an den Nägeln und Platten wird sicherlich die Stabilität des Implantats vermindert, viel entscheidender scheint uns aber die lokale Depassivierung und der Aufbau von lokalen Spannungsspitzen zu sein. So sind auch an den Kontaktstellen von Schrauben mit Platten häufig Spaltkorrosionsveränderungen zu beobachten, deren Ursache in einer Sauerstoffverarmung dieser Stellen zu suchen ist.

Im Kristallgefüge von Platten, die zur Anpassung an den Knochen gebogen werden, entstehen neben Spannungen unter Umständen tiefe Strukturzerreissungen, wenn die Versetzungsdichte - die einzelnen Kristalle gleiten durch die Verformungsenergie gegeneinander - so stark zunimmt, daß die Bewegung der einzelnen Metallkörner und im weiteren Verlauf der einzelnen Ebenen gegen-

einander behindert wird. Die so geschaffenen kristallinen Verformungen zerstören wegen ihrer Irreversibilität die Homogenität der Struktur, so daß das Material nicht nur verstärkt anfällig für Korrosion wird, sondern auch die für die Beständigkeit gegen Wechselbelastung wichtige Plastizität verloren geht, wodurch nochmals die Korrosionsanfälligkeit erhöht wird und die mechanische Festigkeit abnimmt. Der Bruch eines solchen Implantats ist vorauszusehen.

Eine weitere Störung der Passivität findet sich im Kontakt von Instrumenten und Implantat. Beim Eindrehen von Schrauben wird mitunter ein erheblicher Kraftaufwand nötig, und es ist ersichtlich, daß dabei Metallteilchen vom Schraubenzieher auf die Schraube und umgekehrt übertragen werden. Diese Metallaufschmierung hat TÄGER nach Aktivierung einer Schraubenzieherspitze mit Radionukliden unter Operationsbedingungen untersucht. Er fand nicht nur eine genaue quantitative Aussage über die bei der Operation übertragenen Metallteilchen, sondern auch eine deutliche Abhängigkeit von der Qualität der einzelnen Legierungen. Durch die erheblich veränderte Oberfläche wird das Implantat der Korrosion preisgegeben, zumal eine Lokalelementbildung durch anhaftende Teile des jeweilig anderen Geräts gegeben ist, die wohl die stärkste Korrosionsanfälligkeit herstellt. Die Metallaufschmierung ist bei gleicher Kraftaufwendung proportional der Härte der ineinandergreifenden Teile (TÄGER).

Mit einer neuen elektronenoptischen Untersuchungsmethode befaßten sich OHNSORGE et al., nämlich mit dem Rasterelektronenaufstrahlungsmikroskop, durch dessen Anwendung Objektoberflächen bei sehr starker Vergrößerung mit großer Tiefenschärfe untersucht werden können. Mit dieser Technik können die Oberflächen von Metallimplantaten weit jenseits des lichtmikroskopischen Bereichs begutachtet werden.

Speziell Mikrokorrosion läßt sich mit der gewöhnlichen Elektronenmikroskopie nur sehr schwer oder gar nicht entdecken. Die Veränderungen finden sich meist in den Schraubblöchern und unmittelbar unter dem Schraubenkopf - ein Ausheilen der durch das Eindrehen zerstörten Passivschicht ist durch Sauerstoffmangel hier nicht möglich, zusätzlich entsteht noch ein Konzentrations-
element! Wie sich zeigen ließ, folgt die Korrosion der kristallinen Struktur des Metalls.

Obwohl Vitallium immer noch der beste Osteosynthesewerkstoff ist und im Gegensatz zu den v2A - Stählen lange als Korrosionsbeständig galt, konnte mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie auch ein Angriff auf Vitallium nachgewiesen werden.

Bereits NICOLE wies auf die Bedeutung der Überdehnung einer Platte hin (1947). Die vorne aufgezeigte Verschiebung der Atomebenen, die bei Überdehnung zu einer bleibenden Störung der Kristallstruktur führt, zeigt sich im Elektronenmikroskop als Terrassenstruktur (OHLBOURG).

Weiterhin konnten durch die Rasterelektronenmikroskopie neben der Feinstrukturuntersuchung der Metallimplantate und deren Oberflächenverletzungen durch vergleichende Untersuchungen mit neuwertigen die unterschiedliche Widerstandsfähigkeit der einzelnen Metallegierungen dargestellt werden.



Abb. 15 Spannungskorrosion. Durch das stetige Einwirken von Spannung wurde die Ausbildung einer neuerlich schützenden Oxydschicht verhindert.

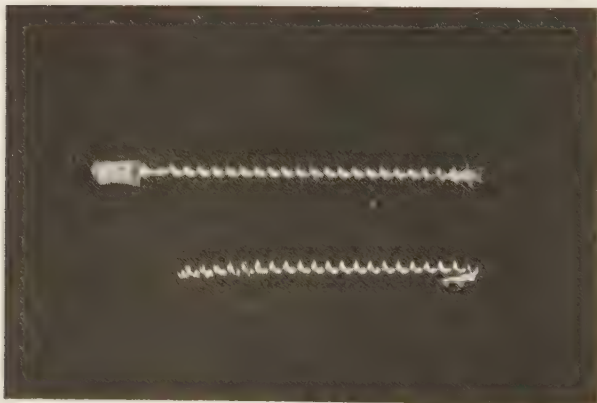


Abb. 16 Typischer Ermüdungsbruch einer Zugschraube.

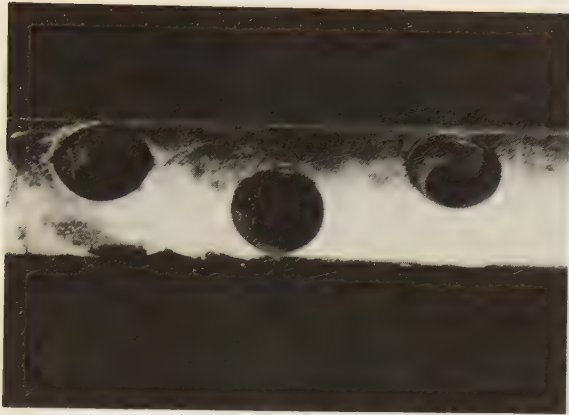


Abb. 17 Lochfraß. Dieser findet sich typischerweise an Stellen lokaler Sauerstoffverarmung, z. B. in Schraubblöchern.

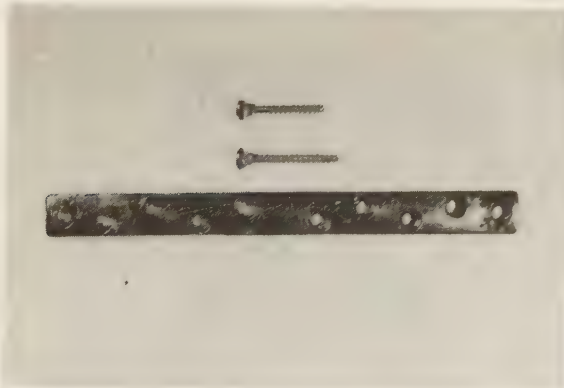
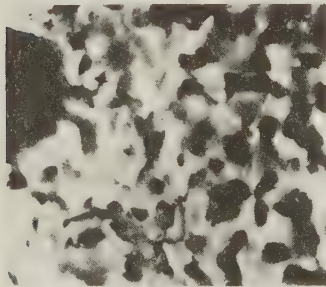


Abb. 18 Oberflächenkorrosion, mit bloßem Auge sehr gut zu erkennen.



Abb. 19 Gleicher Fall von Spannungskorrosion wie Abb. 15. Hier sind sehr deutlich die begleitenden Oberflächenschäden an der Seite zu sehen. Die Abbildungen 15 - 19 verdanke ich Herrn Priv. Doz. Dr. TÄGER



19 : Corrosion of Vitallium after twelve months of implantation.
Magnification x 3200

Abb. 20 Korrosion von Vitallium. Vergr. 3200 fach
(aus OHNSORGE: Acta Orth.Belg. Tome 37, Fasc.6, 1971)

Materialmängel

Für eine ausreichende Passivität ist neben einem homogenen Gefüge zur Vermeidung von Lokalelementbildung im Werkstoff und eine lückenlose Deckschicht zur Vermeidung der Elementbildung in der Deckschicht bzw. zwischen ihr und dem Metall notwendig.

Bei Analysen verschiedener Werkstoffe nach Kaltbearbeitung konnte gezeigt werden, daß, obwohl qualitativ wie quantitativ nur geringe Abweichungen von der Schmelzenanalyse gefunden wurden, doch bei den Härtemessungen nach VICKERS die erhaltenen Werte vielfach zu hoch waren (SCHUSTER).

Metallose

Als Folgeerscheinung der Korrosion ist noch die Metallose zu erwähnen, die ohne Korrosion nicht in Erscheinung tritt und deren Bestehen somit beweisend für abgelaufene korrosive Prozesse ist.

Unter Metallose ist die lokale Ablagerung von Metallteilen im Gewebe zu verstehen, die makroskopisch als graue oder braune Verfärbung erkennbar ist. Somit ist die Metallose ein lokaler Gewebeschaden mit und infolge von Metallablagerungen. Es besteht dabei eine lokale Wirkung des Metalls und seiner Produkte durch Abwanderung, Kompression und seine Reaktion mit dem Gewebesaft.

Durch die mechanische Beanspruchung *in situ* wird die Oberfläche des Metallimplantats erheblich verändert, es entstehen Aufrauungen und Zerstörungen

der Passivschicht. Im weiteren Verlauf kommt es dann zu interkristallinen Zerstörungen und zu irreversiblen Verschiebungen im Gefüge. Wenn jetzt das Ausheilen der Deckschicht durch das Weiterbestehen der mechanischen Spannungen und/oder durch Sauerstoffmangel verhindert wird, so treten elektrochemische Korrosionsvorgänge auf, die auf elektrolytischem Wege die Auflösung des Metalls bewirken.

Die Abgabe von Metallpartikeln aus dem Legierungsverband tritt gleich nach Zerstörung der Deckschicht und ersten elektrochemischen Prozessen in Erscheinung. Die entstandenen Reaktionsprodukte treten in das Gewebe über und verändern ihrerseits das Milieu, das dem Implantat unmittelbar benachbart ist. Das derart physikalisch - chemisch veränderte Gewebe verstärkt den Angriff auf das Metall und fördert durch eine Begünstigung der Korrosion wiederum seine eigene Veränderung.

Bei jeder Osteosynthese ist ein Mindestmaß an Metallose wahrscheinlich, da es völlig passives Metall nicht gibt (STRAUMANN, STEINMANN), und die Passivitätseigenschaften des Implantats bei der Operation durch die Kaltbearbeitung keinesfalls verbessert werden.

Es besteht eine deutliche Beziehung zwischen dem Grad einer Metallose, einer entzündlichen Reaktion des Gewebes und einer Korrosion des Metalls. Der Zeitraum der Implantierung spielt dabei eine entscheidende Rolle, nach 12 Monaten wurden bereits ausgeprägte entzündliche Gewebereaktionen beobachtet (v. LÜDINGHAUSEN, MEISTER, PROBST).

Folgen für die Osteosynthese

Wie vorne ausgeführt wurde, führt die Passivitätsstörung des Osteosynthematerials zu einer chemisch - durch die elektrochemischen Korrosionsvorgänge → ausgelösten Entzündung, die unter Umständen zu einer Ostitis, in Extremfällen sogar mit Fistelbildung führen kann.

Durch entzündlich bedingte Um - und Abbauvorgänge wird der Zweck der Osteosynthese in Frage gestellt. Durch Lockerung des Implantats kommt es nicht nur zu einem weiteren entzündliche Vorgänge begünstigenden Stabilitätsverlust, sondern dadurch wird auch die primäre Knochenbruchheilung verhindert, was im Röntgenbild aus der nachgewiesenen Kallusbildung zu ersehen ist.

Erfolgt der Bruch des Implantats bevor der Bruchspalt knöchern durchgebaut ist, so ist eine Operation bei verllorener Stabilität nicht zu vermeiden, was weitere Risiken mit sich bringt. Eine neuerliche Osteosynthese muß in einem bereits physikalisch - chemisch veränderten Gewebe stattfinden, die Gefahr der Ernährungsstörungen nimmt zu und eine Ossifikation wird vielfach nur über eine Kallusmanschette zu erreichen sein.

Neben durch ungenügende Vaskularisierung der Fragmente oder durch Überbeanspruchung der stabilisierten Fraktur infolge vorzeitiger Belastung oder durch posttraumatische Infektion bedingtem Stabilitätsverlust ist ein solcher auch primär durch technisch - operative Fehler möglich. Um diese Ursachen hinten zu halten ist nicht nur ein technisch einwandfreies Operationsverfahren, sondern auch eine sorgfältige und schonende Behandlung des Implantats zu fordern, um die "Keimlegung" für Mißerfolge, die durch korrosive Vorgänge im Implantat entstehen, weitgehend zu vermeiden.

Zusammenfassung

Mit der Weiterentwicklung der operativen Möglichkeiten hat sich die Implantierung von Metall zur Stabilisierung bei der Osteosynthese vervielfacht. Trotz Weiterentwicklung zu Edelstählen, Vitallium und anderen hochwertigen Werkstoffen ist die Quote der Mißerfolge relativ hoch. So fand TÄGER in 40% der entfernten Metallimplantate Schäden an Metall oder Gewebe.

Lange Zeit ging man der Schädigung des Gewebes durch das Metall nach, indem man eine Beeinflussung durch die verschiedenen Potentiale und einen direkten Stromfluß zwischen Implantat und Knochen annahm (VENABLE und STUCK). Diese Hypothese konnten 1942 BOTHE und DAVENPORT widerlegen, als sie fanden, daß die elektrolytischen Vorgänge nicht die Ursache von Gewebeveränderungen seien. Die Frage nach der Ursache der im Gewebe gefundenen Metallpartikel wurde jedoch nicht untersucht.

Nachdem selbst bei Metallen, deren Einfluß auf das Gewebe gering ist, Komplikationen auftraten, wandte man sich verstärkt der Frage nach den Vorgängen am Metall zu.

In Fällen des Implantatbruchs treten entweder Trennungsbrüche in Erscheinung, die durch eine übermäßige mechanische Beanspruchung infolge einer Einwirkung von Spannungskräften wechselnder Amplitude und Richtung entstanden sind, oder Brüche durch Schwingungsriß- bzw. Spannungskorrosion, bei denen die korrosiven Einflüsse überwiegen.

Die verschiedenen Arten der Korrosion und ihr Entstehungsmechanismus sowie die Notwendigkeit einer ausreichenden Deckschichtbildung eines Werkstoffs und

die unterschiedliche Fähigkeit der einzelnen Legierungen dazu wurden aufgezeigt. Gleichzeitig wurde darauf hingewiesen, daß auch der hochwertigste Werkstoff seine Korrosionsfestigkeit durch Spannungsbeanspruchung verlieren kann, weil durch Spannungseinwirkung die Grundvoraussetzungen einer Korrosionsbeständigkeit zerstört werden.

Da eine Passivschicht, die eine beginnende Korrosion wieder aufhält, sich nur ausbilden kann, wenn sie nicht durch Spannungsamplituden wieder zerstört wird, wurde die Wichtigkeit der Stabilität einer Osteosynthese für dieses Geschehen hervorgehoben.

Wegen der Empfindlichkeit der Passivität gegen Kaltbearbeitung, da hierdurch die Grundlagen der Fähigkeit zur Passivschichtbildung gestört werden, wird behauptet, daß in vielen Fällen durch den Operationsvorgang selbst der "Keim" zur Korrosion gelegt wird. Dabei wird auf die Bedeutung der Metallaufschmierung hingewiesen (TÄGER).

Als Folgeerscheinungen der Korrosion des Metallimplantats wurden die Metallose, wobei eine wechselseitige Beeinflussung zwischen metallotisch verändertem Gewebe und korrodierendem Metall angenommen werden kann, durch sie bedingte entzündliche Veränderungen und durch Umbauvorgänge bewirkte Stabilitätsminderung erwähnt. Die Wichtigkeit einer schonenden Behandlung des Implantats bei der operativen Frakturversorgung wird hervorgehoben.

Literatur

- Allgöwer, M.: Langenb. Arch. klin. Chir., 319, 383 (1967)
- Auerbach, E.: Med. Welt 19 (1968) Heft 39
- Baeyer, H. von: Bruns Beitr. 58, 1 (1908)
- Bandi, W.: Helv. chir. Acta 34, 455 (1967)
- Bedacht, R.: Fortschr. d. Med. 89 (1971) Heft 10
- Bernett, P., Prokscha, G., W., Stock, M.: Fortschr. d. Med. 87 (1969) Heft 33
- Bernett, P., Mack, D., Rademacher, W., Wenzl, H.: Fortschr. d. Med. 87 (1969) Heft 33
- Berti - Riboli, R.: Ann. ital. Chir. 17, 827 (1938)
- Böhler, L.: Technik der Knochenbruchbehandlung. Maudrich, Wien, 1954
- ders.: Dt. Z. Chir. 295 (1960)
- Böhler, L., Jeschke, E. W.: Operat. Behandl. d. Schenkelhalsbrüche. Maudrich, Wien, 1938
- Boitzy, A.: Hefte Unfallhk. 97, 86 (1968)
- Bürkle de la Camp, H.: Langenb. Arch., Bd. 284 (1956)
- Burkhardt, K., Buse, H., Ebert, G.: Chirurg, 38, 466 (1967)
- Brussatis, F., Müller, M.: Langenb. Arch. klin. Chir. 315, 15 (1963)
- Cahoon: Corrosion studies on metallic implant material. 7th Annual meeting of the Association for the Advancement of Medical Instrumentation, Las Vegas, 1972
- Cohen: Corrosion testing of orthopedic implants, J. Bone Joint Surg. 44-A, 307 (1962)
- Colangelo, Greene: Corrosion and fracture of type 316 SMO orthopedic implants, J. Biomed. Mater. Res. 3, 247 (1969)
- Contzen, H., Broghammer, H.: Bruns Beitr. klin. Chir. 208, 75 (1964)
- Dürr, .: Med. Welt 18 (1967) Heft 4
- Evans, U., R.: The Corrosion and Oxydation of Metals. London, 1960
- ders.: An Introduction to Metallic Corrosion. London, 1963

- Geisser, M.: Arch. Orth. Unf. Chir. 51, 689 (1960)
- Gerischer, H.: Werkstoffe und Korrosion 7, 394 (1956)
- Gierhake, F., W.: Langenb. Arch. Bd. 284 (1956)
- Gohrbandt, E., Gabka, J.,
Berndorfer, A.: Handbuch d. plast. Chirurgie. Bd. I,
de Gruyter, Berlin, 1965
- Greene, Jones: Corrosion of surgical implants,
J. of Materials 1, 345 (1966)
- Grunert, F.: Chirurg 25, 262 (1954)
- Grunert, H., H.: Zbl. Chir. 86 (1961) Heft 37
- Hackstock, H.,
M., H. Hackenbroch jun.: Hefte Unfallhk. 97, 105 (1968)
- Hagmann, R.: Med. Diss. Basel, 1963
- Hauffe, K.: Die Oxydation von Metallen und Metall-
legierungen. Berlin, Göttingen, Heidel-
berg, 1956
- Hofstadt, P., Hauffe, K.: Werkstoffe und Korrosion 7, 642 (1956)
- Hollemann, A., A.,
Wiberg, A.: Lehrbuch d. anorg. Chemie. de Gruyter,
Berlin, 1964
- Hulliger, L., Pohler, C.: Langenb. Arch. klin. Chir. 305, 21 (1963)
- Iselin, A.: Arch. Orth. Unf. Chir. 63, 52 (1968)
- Jonasch, E.: Unfallchir. Operationen. de Gruyter,
Berlin, 1965
- Junghanns, H.: Tagung f. Unfallmedizin, Mainz 1970
- Kaesche, H.: Die Korrosion der Metalle.
Berlin, Heidelberg, New York 1966
- Kern, W.: Dtsch. Med. Wschr. 95, 423 (1970)
- Knoch, A.: Zbl. Chir. 91, 1269 (1966)
- Krompecher, S.: Die Knochenbildung. Fischer, Jena 1937
- Küntscher, G.: Die Praxis der Marknagelung.
Stuttgart 1962
- Lange, M.: Zschr. Orth. Chir. 47, 121 (1926)
- Lob, A.: Hefte Unfallhk. 95, 89 (1966)
- Lüdinghausen, M. von,
P. Meister, J. Probst: Med. Welt 21, 1913 (1970)

- Masing, G.: Die Theorie der Korrosion, in
Die Korrosion metallischer Werkstoffe,
von O. Bauer, O. Kröhnke, G. Masing
Leipzig, 1936
- Maurer, G.: Langenb. Arch. klin. Chir. 289, 394 (1958)
- Maurer, G., Lechner, F.: Dtsch. Amer. Chir.-Kongr. 1968
Springer, Berlin 1969
- Mayer, W., G. Andrassy: Med. Welt 18 (1967) Heft 47
- Menegaux, G., Odiette, D.: L'osteosynthese au point de vue
biologique. Paris, 1936
- Müller, M. E.: Manual der Osteosynthese. Springer,
Berlin, Göttingen, Heidelberg 1963
- Müller, J., N.: Therapiewoche 22 (1972) Heft 45
- Müller, M. E., M. Allgöwer,
H. Willenegger: Die Technik der operativen Frakturen-
behandlung. Berlin, Göttingen, Heidelberg,
New York, 1963
- Nabavi, M. H.: Med. Welt 19 (1968) Heft 6
- Nicole, R.: Helvt. Chir. Acta Suppl. III, beige bunden
zu Vol. 14 (1947) Fasc. 2
- Ohnsorge, J.: Zschr. Orthop. Bd. 107 (1970) S. 213
- ders.: 57. Kongr. Dtsch. Ges. Orthop. Traum.
Sept. 1970 Kiel, Verhbd. Enke Verlag, 1971
- ders.: Vortrag 50. Jub. kongr. Belg. Ges. für
Orthop. u. Traum., Brüssel, 1971
- Ohnsorge, J., Steinbeck, W.: 56. Kongr. Dtsch. Ges. Orthop. Traum.
Sept. 1969 Wien, Verhbd. Enke Verlag
- Pauwels, F.: Der Schenkelhalsbruch. Enke, Stgt. 1953
- Pelzl, E.: Fortschr. d. Med. 89 (1971) Heft 17
- ders.: Fortschr. d. Med. 88 (1970) Heft 30
- Revie, Greene: Corrosion behaviour of surgical implant
materials, Corrosion Science 9, 755 (1969)
- Rueff, F., Bedacht, R.: Med. klinik 63, 46 (1968)
- Schink, W.: Chir. Praxis 6, 59 (1962)
- Schütze, C.: Zbl. Chir. 86 (1961) Heft 34
- Schuster, J.: Fortsch. d. Med. 90 (1972) Heft 6
- ders.: Hefte Unfallhk. 99, 73 (1970)

- Spähn, H.: Metalloberfläche 17,1 (1963)
- Straumann, F., S. Steinemann,
O. Pohler, H. Willenegger;
R. Schenk: Langenb. Arch. klin. Chir. 305, 21 (1963)
- Steinmann, F.: Die Lageextension der Knochenbrüche.
Enke, Stuttgart, 1912
- Täger, K. H.: Habilitationsschrift, München, 1965
- Titze, H.: Apparatbau. Berlin, Göttingen,
Heidelberg, 1963
- Tödt, F.: Metallkorrosion. Berlin, 1958
- Uehlinger, E., P. Fuls: Langenb. Arch. klin. Chir. 319, 362 (1967)
- Uhlig, H. H.: Corrosion and Corrosion Control.
New York, London, 1963
- Voorhoeve, A.: Fortschr. d. Med. 89 (1971) Heft 2
- Weller, S.: Therapiewoche 22 (1972) Heft 45
- Wiederholt, W., Elze, J.: Taschenbuch des Metallschutzes.
Stuttgart 1960
- Witt, A. N.: Handbuch der Orthopädie.
Thieme, Stuttgart 1957
- Zitter: Schadensfälle bei osteosynthetischen
Implantaten und ihre Ursachen,
Werkstoffe und Korrosion 22, 598 (1971)

An dieser Stelle möchte ich Herrn Priv. Doz. Dr.
Täger meinen Dank für die freundliche Überlassung des
Themas und seine Unterstützung bei der Abfassung der
Arbeit sowie die Überlassung der AO- Bilder aus-
sprechen.

Lebenslauf

Geboren wurde ich am 30.10.1948 in Offenbach als Sohn von Dr.med.Kurt Pisselhoy und Dr.med.Ruth Pisselhoy, geborene Edle von Jaschke. 1954 wurde ich in Ansbach eingeschult und besuchte dort vier Jahre die Karolinen-schule. 1958 wechselte ich nach bestandener Aufnahmeprüfung an das Humanistische Benediktinergymnasium in Ettal über, wo ich 1967 die Reifeprüfung ablegte. Seit dem Sommersemester 1968 studiere ich an der Ludwig Maximilians-Universität in München Humanmedizin und habe mich hier für den Herbst 1973 zum medizinischen Staatsexamen gemeldet.

